



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 42 760 A1** 2004.03.25

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 42 760.0**
(22) Anmeldetag: **16.09.2003**
(43) Offenlegungstag: **25.03.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C07F 9/572**
C07C 45/50, B01J 31/16

(66) Innere Priorität:
102 43 138.8 17.09.2002

(71) Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(74) Vertreter:
**Reitstötter, Kinzebach & Partner GbR, 67059
Ludwigshafen**

(72) Erfinder:
**Ahlers, Wolfgang, 67549 Worms, DE; Volland,
Martin, 69117 Heidelberg, DE; Wiebelhaus, Dag,
67435 Neustadt, DE; Paciella, Rocco, 67098 Bad
Dürkheim, DE; Bartsch, Michael, 67433 Neustadt,
DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Pnicogenverbindungen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pnicogenverbindungen, Katalysatoren, die wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einer solchen Pnicogenverbindung als Liganden umfassen, sowie ein Verfahren zur Hydroformylierung unter Verwendung dieser Katalysatoren.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pnicogenverbindungen, Katalysatoren, die wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einer solchen Pnicogenverbindung als Liganden umfassen sowie ein Verfahren zur Hydroformylierung unter Verwendung dieser Katalysatoren.

Stand der Technik

[0002] Die Hydroformylierung oder Oxo-Synthese ist ein wichtiges großtechnisches Verfahren und dient der Herstellung von Aldehyden aus Olefinen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Diese Aldehyde können gegebenenfalls im gleichen Arbeitsgang mit Wasserstoff zu den entsprechenden Oxo-Alkoholen hydriert werden. Die Reaktion selbst ist stark exotherm und läuft im Allgemeinen unter erhöhtem Druck und bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Katalysatoren ab. Als Katalysatoren werden Co-, Rh-, Ir-, Ru-, Pd- oder Pt-Verbindungen bzw. -komplexe eingesetzt, die zur Aktivitäts- und/oder Selektivitätsbeeinflussung mit N- oder P-haltigen Liganden modifiziert sein können. Bei der Hydroformylierungsreaktion von Olefinen mit mehr als zwei C-Atomen kann es auf Grund der möglichen CO-Anlagerung an jedes der beiden C-Atome einer Doppelbindung zur Bildung von Gemischen isomerer Aldehyde kommen. Zusätzlich kann es beim Einsatz von Olefinen mit mindestens vier Kohlenstoffatomen auch zu einer Doppelbindungsisomerisierung kommen, d. h. zu einer Verschiebung interner Doppelbindungen auf eine terminale Position und umgekehrt.

[0003] Aufgrund der wesentlich größeren technischen Bedeutung der α -Aldehyde wird eine Optimierung der Hydroformylierungskatalysatoren zur Erzielung einer möglichst hohen Hydroformylierungsaktivität bei gleichzeitig möglichst geringer Neigung zur Bildung nicht α -ständiger Doppelbindungen angestrebt. Zudem besteht ein Bedarf an Hydroformylierungskatalysatoren, die auch ausgehend von internenlinearen Olefinen in guten Ausbeuten zu α -ständigen und insbesondere n-ständigen Aldehyden führen. Hierbei muss der Katalysator sowohl die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen internen und terminalen Doppelbindungsisomeren als auch möglichst selektiv die Hydroformylierung der terminalen Olefine ermöglichen.

[0004] So besteht beispielsweise zur Herstellung von Ester-Weichmachern mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften ein Bedarf an Weichmacheralkoholen mit etwa 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, die zu einem geringen Grad verzweigt sind (so genannte semilineare Alkohole) und an entsprechenden Gemischen davon. Dazu zählt insbesondere 2-Propylheptanol und es enthaltende Alkoholgemische. Zu deren Herstellung kann man beispielsweise C_4 -Kohlenwasserstoffgemische, die Butene oder Butene und Butane enthalten, einer Hydroformylierung und anschließender Aldolkondensation unterziehen. Beim Einsatz von Hydroformylierungskatalysatoren mit unzureichender n-Selektivität kann es dann bei der Hydroformylierung leicht nicht nur zur Bildung von n-Valeraldehyd, sondern auch von unerwünschten Produktaldehyden kommen, wodurch das gesamte Verfahren wirtschaftlich benachteiligt wird. Eine weitere Forderung, die an Hydroformylierungskatalysatoren gestellt wird, ist eine gute Stabilität, sowohl unter den Hydroformylierungsbedingungen als auch bei der Aufarbeitung, da Katalysatorverluste sich in besonderem Maße negativ auf die Wirtschaftlichkeit des entsprechenden Verfahrens auswirken.

[0005] Es ist bekannt, bei der Rhodium-Niederdruck-Hydroformylierung phosphorhaltige Liganden zur Stabilisierung und/oder Aktivierung des Katalysatormetalls einzusetzen. Geeignete phosphorhaltige Liganden sind z. B. Phosphine, Phosphinite, Phosphonite, Phosphite, Phosphoramidite, Phosphole und Phosphabenzole. Die derzeit am weitesten verbreiteten Liganden sind Triarylphosphine, wie z. B. Triphenylphosphin und sulfoniertes Triphenylphosphin, da diese unter den Reaktionsbedingungen eine hinreichende Stabilität besitzen. Nachteilig an diesen Liganden ist jedoch, dass im Allgemeinen nur sehr hohe Ligandenüberschüsse zufriedenstellende Ausbeuten insbesondere an linearen Aldehyden liefern.

[0006] Die WO 00/56451 betrifft am Phosphoratom unter anderem mit Pyrrolderivaten substituierte, cyclische Oxaphosphorine und die Verwendung dieser als Liganden in Katalysatoren zur Hydroformylierung.

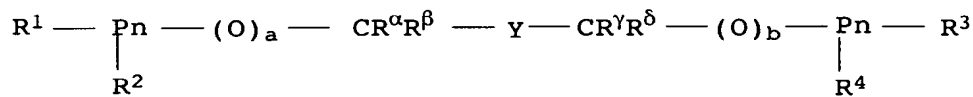
[0007] Die WO 01/58589 beschreibt Verbindungen des Phosphors, Arsens und des Antimons, basierend auf Diaryl-anellierten Bicyclo[2.2.2]-Grundkörpern und Katalysatoren, die diese als Liganden enthalten.

[0008] Die DE-A-100 23 471 beschreibt ein Verfahren zur Hydroformylierung unter Einsatz eines Hydroformylierungskatalysators, der wenigstens einen Phosphinliganden umfasst, der zwei Triarylphosphingruppen aufweist, wobei jeweils ein Arylrest der beiden Triarylphosphingruppen über eine Einfachbindung an eine nichtaromatische 5- bis 8-gliedrige carbocyclische oder heterocyclische verbrückende Gruppe gebunden ist. Dabei können die Phosphoratome als weitere Substituenten unter anderem auch Hetarylgruppen aufweisen.

[0009] Die DE-A-100 46 026 beschreibt ein Hydroformylierungsverfahren, bei dem man als Katalysator einen Komplex auf Basis einer Phosphor-, Arsen- oder Antimon-haltigen Verbindung als Liganden einsetzt, wobei diese Verbindung jeweils zwei ein P-, As- oder Sb-Atom und wenigstens zwei weitere Heteroatome aufweisende Gruppen, gebunden an ein Xanthen-artiges Molekülgerüst, aufweist.

[0010] Die unveröffentlichte internationale Anmeldung PCT/EP 02/09455 beschreibt ein Hydroformylierungsverfahren unter Einsatz eines Katalysatorkomplexes, der als Liganden wenigstens eine Pyrrolphosphorverbin-

- ung aufweist, bei der eine substituierte und/oder in ein anelliertes Ringsystem integrierte Pyrrolgruppe über ihr pyrrolisches Stickstoffatom kovalent mit dem Phosphoratom verknüpft ist.
- [0011] Die unveröffentlichte deutsche Patentanmeldung P 102 05 361.8 beschreibt Phosphorchelatverbindungen, bei denen an die beiden Phosphoratom jeweils drei Stickstoffatome kovalent gebunden sind, die selbst Teil eines aromatischen Ringsystems sind, und deren Einsatz als Liganden für Hydroformylierungskatalysatoren.
- [0012] Die unveröffentlichte internationale Anmeldung PCT/EP 02/03543 beschreibt unter anderem ein Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen unter Einsatz eines Hydroformylierungskatalysators, der einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einer Pnicogenchelatatverbindung als Liganden umfasst. Diese Liganden weisen zwei Pnicogenatome enthaltende Gruppen auf, welche über ein xanthenartiges oder triptycenartiges Molekülgerüst miteinander verbunden sind und wobei an jedes Pnicogenatom mindestens eine Pyrrolgruppe über deren Stickstoffatom kovalent gebunden ist.
- [0013] W. Goertz et al. beschreiben in J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1998, S. 2981-2988 Chelatliganden mit xanthenartigen Rückgraten, die unter anderem zwei kovalent an das Rückgrat gebundene Phosphonitgruppen aufweisen sowie deren Einsatz zur Nickelkatalysierten Hydrocyanierung von Styrol.
- [0014] Die WO 98/43935 beschreibt ein- und zweizählige Phosphonitliganden und deren Einsatz in Hydroformylierungskatalysatoren. Phosphorchelatverbindungen, in denen die Phosphoratom über eine Brückengruppe mit wenigstens einem cyclischen Strukturelement miteinander verbunden sind und beide Phosphoratom zum einen über gegebenenfalls substituierte Methylengruppen (C_1 -Gruppen) an die Brückengruppe gebunden sind und zum anderen an beide Phosphoratom zwei Heteroatom gebunden sind, die selbst Teil eines Ringsystems sind, werden in diesem Dokument nichtbeschrieben.
- [0015] In "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Band 1, S. 86-87, VCH Weinheim, wird der Einsatz von (2,2'-Bis(dibenzophospholylmethyl)-1,1'-biphenyl) und (2,2'-Bis(dibenzophospholylmethyl)-5,5'-di-tert.-butyl-1,1'-biphenyl) als Liganden zur Hydroformylierung beschrieben.
- [0016] Die US 4,774,362 beschreibt Chelatphosphine mit 1,2-Dialkylenbenzol-Rückgraten und deren Einsatz als Liganden für Hydroformylierungskatalysatoren.
- [0017] Die US 4,904,808 beschreibt Chelatphosphine mit 2,2'-Bismethylen-1,1'-biphenyl-Rückgraten und deren Einsatz als Liganden in Katalysatoren für die Niederdruckhydroformylierung.
- [0018] Die US 5,288,912 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Alkyl(diaryl)phosphin-Verbindungen, die auch verbrückt sein können.
- [0019] Die US 5,347,045 beschreibt sulfonierte 2,2'-Bis(diphenylphosphinomethyl)-1,1'-binaphthylene und deren Einsatz als Liganden in Hydroformylierungskatalysatoren.
- [0020] Die US 6,043,398 beschreibt wasserlösliche, sulfonierte, verbrückte Aryldiphosphine und Katalysatoren, die diese als Liganden enthalten.
- [0021] Die DE-A-195 32 393 beschreibt ein Verfahren zur Hydroformylierung olefinisch ungesättigter Verbindungen in homogener Phase in einem polaren organischen Lösungsmittel und in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das aus einer Rhodiumcarbonylverbindung und dem Salz eines sulfonierten oder carboxylierten organischen Phosphins besteht. Diese Phosphine weisen vorzugsweise 2,2'-Bismethylen-1,1'-biphenyl- oder 2,2'-Bismethylen-1,1'-binaphthyl-Rückgrate auf.
- ### Aufgabenstellung
- [0022] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, neue Pnicogenchelatatverbindungen zur Verfügung zu stellen, die sich als Liganden für Übergangsmetallkomplexe von Metallen der VIII. Nebengruppe eignen, um somit neue Katalysatoren auf Basis dieser Metallkomplexe zur Verfügung zu stellen. Vorzugsweise sollen diese Liganden leicht herstellbar sein und/oder ihre Komplexe unter den Reaktionsbedingungen der zu katalysierenden Reaktionen möglichst stabil sein und eine gute katalytische Aktivität aufweisen. Dabei soll bei der Hydroformylierung von α -Olefinen vorzugsweise ein möglichst hoher Anteil an α -Aldehyden, bzw. -Alkoholen (α -Selektivität) erzielt werden. Insbesondere sollen sich Katalysatoren auf Basis dieser Liganden zur Hydroformylierung interner linearer Olefine bei hoher Regioselektivität zu Gunsten terminaler Produktaldehyde eignen.
- [0023] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass sich zur Lösung dieser Aufgabe Pnicogenverbindungen eignen, die zwei Pnicogenatome aufweisen, wobei an beide Pnicogenatome zwei unter Sauerstoffatomen und gegebenenfalls substituierten Stickstoffatomen ausgewählte Heteroatom, die selbst Teil eines Ringsystems sind, kovalent gebunden sind, und wobei beide Pnicogenatome zusätzlich über gegebenenfalls substituierte Methylengruppen an eine verbrückende Gruppe mit mindestens vier Brückenatomen zwischen den flankierenden Methylengruppen gebunden sind, wobei mindestens zwei der die Methylengruppen verbindenden Brückenatome Teil einer alicyclischen oder aromatischen Gruppe sind.
- [0024] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Pnicogenverbindungen der allgemeinen Formel I



(I)

worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für heteroatomhaltige Gruppen stehen, die über ein Sauerstoffatom oder ein gegebenenfalls substituiertes Stickstoffatom an das Pnicogenatom gebunden sind oder R^1 gemeinsam mit R^2 und/oder R^3 gemeinsam mit R^4 eine zweibindige heteroatomhaltige Gruppe bilden, die über zwei Heteroatome, ausgewählt unter Sauerstoff und/oder gegebenenfalls substituiertem Stickstoff, an das Pnicogenatom gebunden sind,

a und b unabhängig voneinander die Zahl 0 oder 1 bedeuten,

Pn für ein Pnicogenatom, ausgewählt aus den Elementen Phosphor, Arsen oder Antimon steht, R^α , R^β , R^γ und R^δ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, und Y für eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 2 bis 10 Brückenatomen zwischen den flankierenden Bindungen steht, wobei mindestens zwei der Brückenatome Teil einer alicyclischen oder aromatischen Gruppe sind. [0025] Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung Katalysatoren, umfassend Pnicogenchelatkomplexe mit einem Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, die als Liganden mindestens eine Pnicogenverbindung der allgemeinen Formel I enthalten.

[0026] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten und speziell ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden und/oder Alkoholen durch die Hydroformylierung von C_3 - C_{20} -Olefinen, vorzugsweise von C_4 - C_{20} -Olefinen, bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur mittels CO/H_2 -Gemischen in Gegenwart einer homogen im Reaktionsmedium gelösten Metallkomplexverbindung eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente als Katalysator und von freiem Liganden, in dem man als Katalysator Pnicogenchelatkomplexe und als freien Liganden Pnicogenverbindungen der allgemeinen Formel I einsetzt.

[0027] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol, das die Hydroformylierung von Buten, eine Aldolkondensation der so erhaltenen Hydroformylierungsprodukte und die anschließende Hydrierung der Kondensationsprodukte umfasst, wobei als Hydroformylierungskatalysator ein Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einer Pnicogenverbindung der allgemeinen Formel I als Liganden eingesetzt wird.

[0028] Für den Zweck der Erläuterung der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck „Alkyl“ geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C_1 - C_{20} -Alkyl-, bevorzugterweise C_1 - C_{12} -Alkyl-, besonders bevorzugt C_1 - C_8 -Alkyl- und ganz besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylheptyl, Nonyl, Decyl.

[0029] Der Ausdruck „Alkyl“ umfasst auch substituierte Alkylgruppen, welche im Allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 1, 2 oder 3 und besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Cycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Halogen, NE^1E^2 , $\text{NE}^1\text{E}^2\text{E}^{3+}$, Carboxyl, Carboxylat, $-\text{SO}_3\text{H}$ und Sulfonat, tragen können.

[0030] Der Ausdruck „Alkylen“ im Sinne der vorliegenden Erfindung steht für geradkettige oder verzweigte Alkandiyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

[0031] Der Ausdruck „Cycloalkyl“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung unsubstituierte als auch substituierte Cycloalkylgruppen, vorzugsweise C_5 - C_7 -Cycloalkylgruppen, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl, die im Falle einer Substitution, im Allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 1, 2 oder 3 und besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Alkyl, Alkoxy und Halogen, tragen können.

[0032] Der Ausdruck „Heterocycloalkyl“ im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst gesättigte, cycloaliphatische Gruppen mit im Allgemeinen 4 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringatomen, in denen 1 oder 2 der Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome, ausgewählt aus den Elementen Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, ersetzt sind und die gegebenenfalls substituiert sein können, wobei im Falle einer Substitution, diese heterocycloaliphatischen Gruppen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus Alkyl, Aryl, COOR^f , COO-M^+ und NE^1E^2 , bevorzugt Alkyl, tragen können. Beispielhaft für solche heterocycloaliphatischen Gruppen seien Pyrrolidinyl, Piperidinyl, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl, Imidazolidinyl, Pyrazolidinyl, Oxazolidinyl, Morpholidinyl, Thiazolidinyl, Isothiazolidinyl, Isoxazolidinyl, Piperazinyl, Tetrahydrothiophenyl, Tetrahydrofuranlyl, Tetrahydropyranlyl, Dioxanyl genannt.

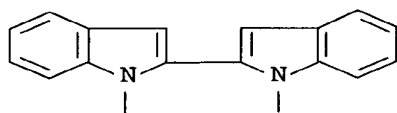
[0033] Der Ausdruck „Aryl“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung unsubstituierte als auch substituierte

Arylgruppen, und steht vorzugsweise für Phenyl, Toly, Xyl, Mesityl, Naphthyl, Fluorenyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl oder Naphthacenyl, besonders bevorzugt für Phenyl oder Naphthyl, wobei diese Arylgruppen im Falle einer Substitution im Allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise 1, 2 oder 3 und besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, Trifluormethyl, $-\text{SO}_3\text{H}$, Sulfonat, NE^1E^2 , Alkyl- NE^1E^2 , Nitro, Cyano oder Halogen, tragen können.

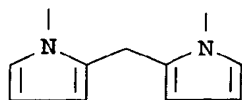
[0034] Der Ausdruck „Hetaryl“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung unsubstituierte oder substituierte, heterocycloaromatische Gruppen, vorzugsweise die Gruppen Pyridyl, Chinoliny, Acridiny, Pyridaziny, Pyrimidiny, Pyraziny, sowie die Untergruppe der „Pyrrolgruppe“, wobei diese heterocycloaromatischen Gruppen im Falle einer Substitution im Allgemeinen 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, $-\text{SO}_3\text{H}$, Sulfonat, NE^1E^2 , Alkyl- NE^1E^2 , Trifluormethyl oder Halogen, tragen können.

[0035] Der Ausdruck „Pyrrolgruppe“ steht im Sinne der vorliegenden Erfindung für eine Reihe unsubstituierter oder substituierter, heterocycloaromatischer Gruppen, die strukturell vom Pyrrolgrundgerüst abgeleitet sind und ein pyrrolisches Stickstoffatom im Heterocyclus enthalten, das kovalent mit anderen Atomen, beispielsweise einem Phicogenatom, verknüpft werden kann. Der Ausdruck „Pyrrolgruppe“ umfasst somit die unsubstituierten oder substituierten Gruppen Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Indolyl, Purinyl, Indazolyl, Benzotriazolyl, 1,2,3-Triazolyl, 1,3,4-Triazolyl und Carbazolyl, die im Falle einer Substitution im Allgemeinen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Alkyl, Alkoxy, Acyl, Carboxyl, Carboxylat, $-\text{SO}_3\text{H}$, Sulfonat, NE^1E^2 , Alkyl- NE^1E^2 , Trifluormethyl oder Halogen, tragen können.

[0036] Dementsprechend umfasst der Ausdruck „Bispyrrolgruppe“ im Sinne der vorliegenden Erfindung zwei- oder mehrbindige Gruppen der Formel Py-I-Py, die zwei durch direkte chemische Bindung oder Alkyl-, Oxa-, Thio-, Imino-, Silyl oder Alkyliminogruppen vermittelte Verknüpfung, verbundene Pyrrolgruppen enthalten, wie die Bisindolyl-Gruppe der Formel



als Beispiel für eine Bispyrrolgruppe, die zwei direkt verknüpfte Pyrrolgruppen, in diesem Falle Indolyl, enthält, oder die Bispyrroldiyl-methan-Gruppe der Formel



als Beispiel für eine Bispyrrolgruppe, die zwei über eine Methylengruppe verknüpfte Pyrrolgruppen, in diesem Falle Pyrrolyl, enthält. Wie die Pyrrolgruppen können auch die Bispyrrolgruppen unsubstituiert oder substituiert sein und im Falle einer Substitution pro Pyrrolgruppeneinheit im Allgemeinen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1 Substituenten, ausgewählt aus Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, $-\text{SO}_3\text{H}$, Sulfonat, NE^1E^2 , Alkyl- NE^1E^2 , Trifluormethyl oder Halogen, tragen, wobei bei diesen Angaben zur Anzahl möglicher Substituenten die Verknüpfung der Pyrrolgruppeneinheiten durch direkte chemische Bindung oder durch die mittels der vorstehend genannten Gruppen vermittelte Verknüpfung nicht als Substitution betrachtet wird.

[0037] Carboxylat und Sulfonat stehen im Rahmen dieser Erfindung vorzugsweise für ein Derivat einer Carbonsäurefunktion bzw. einer Sulfonsäurefunktion, insbesondere für ein Metallcarboxylat oder -Sulfonat, eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureesterfunktion oder eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureamidfunktion. Dazu zählen z. B. die Ester mit C_1 - C_4 -Alkanolen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol und tert.-Butanol.

[0038] Die obigen Erläuterungen zu den Ausdrücken „Alkyl“, „Cycloalkyl“, „Aryl“, „Heterocycloalkyl“ und „Hetaryl“ gelten entsprechend für die Ausdrücke „Alkoxy“, „Cycloalkoxy“, „Aryloxy“, „Heterocycloalkoxy“ und „Hetarylloxy“.

[0039] Der Ausdruck „Acyl“ steht im Sinne der vorliegenden Erfindung für Alkanoyl- oder Aroylgruppen mit im Allgemeinen 2 bis 11, vorzugsweise 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, beispielsweise für die Acetyl-, Propanoyl-, Butanoyl-, Pentanoyl-, Hexanoyl-, Heptanoyl-, 2-Ethylhexanoyl-, 2-Propylheptanoyl-, Benzoyl- oder Naphthoyl-Gruppe.

[0040] Die Gruppen NE^1E^2 , NE^4E^5 , NE^6E^7 und NE^9E^{10} stehen vorzugsweise für N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, N,N-Dipropylamino, N,N-Diisopropylamino, N,N-Di-n-butylamino, N,N-Di-t.-butylamino, N,N-Dicyclohexylamino oder N,N-Diphenylamino.

[0041] Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt für Fluor, Chlor und Brom.

[0042] M^+ steht für ein Kationäquivalent, d. h. für ein einwertiges Kation oder den einer positiven Einfachladung entsprechenden Anteil eines mehrwertigen Kations. Das Kation M^+ dient lediglich als Gegenion zur Neu-

tralisation negativ geladener Substituentengruppen, wie der COO^- oder der Sulfonat-Gruppe und kann im Prinzip beliebig gewählt werden. Vorzugsweise werden deshalb Alkalimetall-, insbesondere Na^+ , K^+ , Li^+ -Ionen oder Onium-Ionen, wie Ammonium-, Mono-, Di-, Tri-, Tetraalkylammonium-, Phosphonium-, Tetraalkylphosphonium- oder Tetraarylphosphonium-Ionen verwendet.

[0043] Entsprechendes gilt für das Anionäquivalent X^- , das lediglich als Gegenion positiv geladener Substituentengruppen, wie den Ammoniumgruppen, dient und beliebig gewählt werden kann unter einwertigen Anionen und den einer negativen Einfachladung entsprechenden Anteilen eines mehrwertigen Anions, wobei im Allgemeinen Halogenid-Ionen X^- bevorzugt sind, insbesondere Chlorid und Bromid.

[0044] Die Werte für x stehen für eine ganze Zahl von 1 bis 240, vorzugsweise für eine ganze Zahl von 3 bis 120.

[0045] Kondensierte Ringsysteme können durch Anellierung verknüpfte (ankondensierte) aromatische, hydroaromatische und cyclische Verbindungen sein. Kondensierte Ringsysteme bestehen aus zwei, drei oder mehr als drei Ringen. Je nach der Verknüpfungsart unterscheidet man bei kondensierten Ringsystemen zwischen einer ortho-Anellierung, d. h. jeder Ring hat mit jedem Nachbarring jeweils eine Kante, bzw. zwei Atome gemeinsam, und einer peri-Anellierung, bei der ein Kohlenstoffatom mehr als zwei Ringen angehört. Bevorzugt unter den kondensierten Ringsystemen sind ortho-kondensierte Ringsysteme.

[0046] Es wurde gefunden, dass Pnicogenverbindungen, die zwei Pnicogenatome aufweisen, die über gegebenenfalls substituierte Methylengruppen (C_1 -Gruppen) an eine verbrückende Gruppe gebunden sind, die eine cyclische Gruppe als Strukturelement aufweist, sich besonders vorteilhaft als Liganden für Hydroformylierungskatalysatoren eignen, insbesondere für Katalysatoren zur isomerisierenden Hydroformylierung von Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen. Vorzugsweise handelt es sich um Pnicogenverbindungen, bei denen die beiden C_1 -Gruppen über eine kovalente Bindung an zwei Kohlenstoffatome der verbrückenden Gruppe Y gebunden sind, die ihrerseits Teil einer cyclischen Gruppe sind.

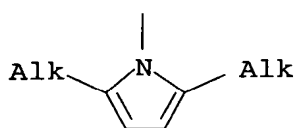
[0047] Vorzugsweise stehen in den Gruppen $-\text{C}(\text{R}^a\text{R}^b)-$ und $-\text{C}(\text{R}^c\text{R}^d)-$ die Reste R^a , R^b , R^c und R^d für Wasserstoff.

[0048] Pn steht für ein Atom aus der Pnicogengruppe, ausgewählt aus Phosphor, Arsen oder Antimon. Besonders bevorzugt steht Pn für Phosphor.

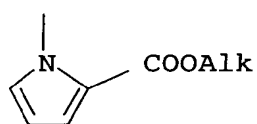
[0049] Die einzelnen Pnicogenatome Pn der erfindungsgemäßen Pnicogenverbindungen sind jeweils über zwei kovalente Bindungen mit den Substituenten R^1 und R^2 bzw. R^3 und R^4 verbunden, wobei die Substituenten R^1 , R^2 , R^3 und R^4 in einer ersten Ausführungsform für heteroatomhaltige Gruppen stehen, die über ein Sauerstoffatom oder ein gegebenenfalls substituiertes Stickstoffatom an das Pnicogenatom gebunden sind, wobei R^1 und R^2 bzw. R^3 und R^4 nicht miteinander verbunden sind. Bevorzugt stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 dann für über das pyrrolische Stickstoffatom an das Pnicogenatom Pn gebundene Pyrrolgruppen. Die Bedeutung des Begriffs Pyrrolgruppe entspricht dabei der zuvor gegebenen Definition.

[0050] In einer weiteren Ausführungsform bilden R^1 gemeinsam mit R^2 und/oder R^3 gemeinsam mit R^4 eine zweibindige heteroatomhaltige Gruppe, die über zwei Heteroatome, ausgewählt unter Sauerstoff und gegebenenfalls substituiertem Stickstoff, an das Pnicogenatom gebunden sind. Vorteilhafterweise kann dann der Substituent R^1 gemeinsam mit dem Substituenten R^2 und/oder der Substituent R^3 gemeinsam mit dem Substituenten R^4 eine über die pyrrolischen Stickstoffatome an das Pnicogenatom Pn gebundene Bispyrrolgruppe bilden. Des Weiteren vorteilhaft kann der Substituent R^1 gemeinsam mit dem Substituenten R^2 und/oder der Substituent R^3 gemeinsam mit dem Substituenten R^4 eine über zwei Sauerstoffatome an das Pnicogenatom Pn gebundene verbrückende Gruppe bilden.

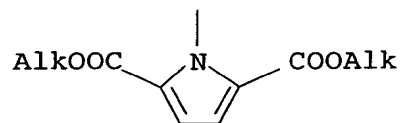
[0051] Bevorzugt sind Pnicogenverbindungen, in denen die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Gruppen der Formeln I.a bis I.k:



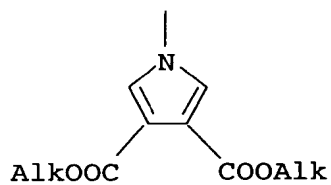
(I.a)



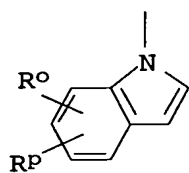
(I.b)



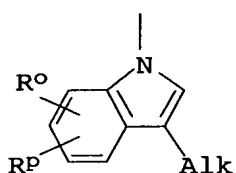
(I.c)



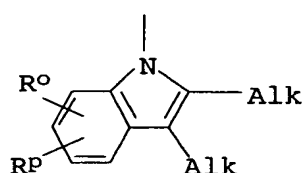
(I.d)



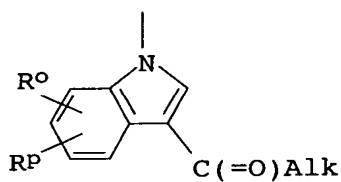
(I.e)



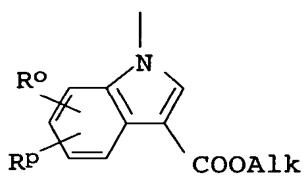
(I.f)



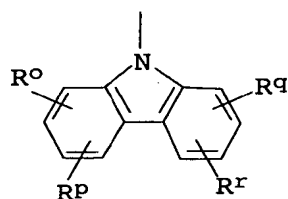
(I.g)



(I.h)



(I.i)

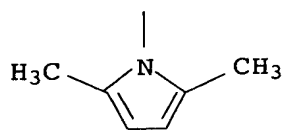


(I.k)

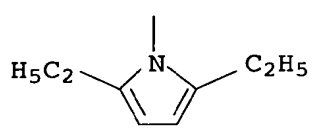
worin

Alk eine C₁-C₄-Alkylgruppe ist und R^o, R^p, R^q und R^r unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder Carboxyl stehen.

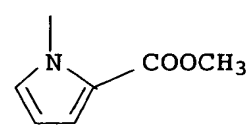
[0052] Zur Veranschaulichung werden im Folgenden einige vorteilhafte Pyrrolgruppen aufgelistet:



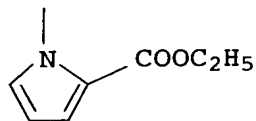
(I.a1)



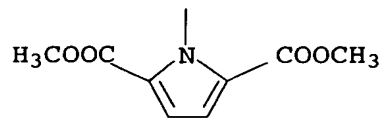
(I.a2)



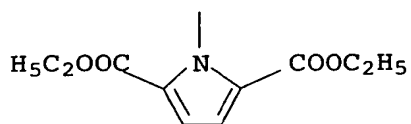
(I.b1)



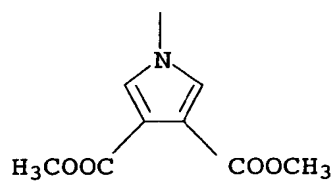
(I.b2)



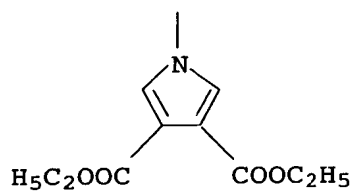
(I.c1)



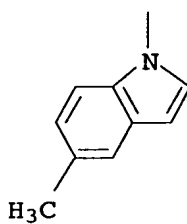
(I.c2)



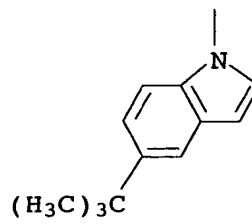
(I.d1)



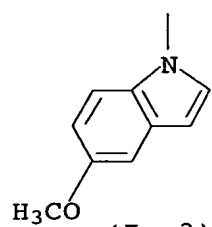
(I.d2)



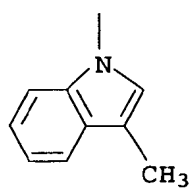
(I.e1)



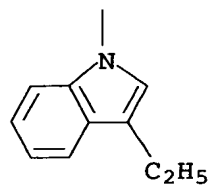
(I.e2)



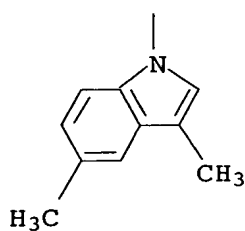
(I.e3)



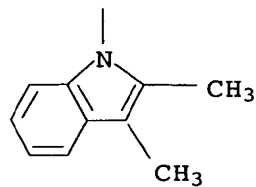
(I.f1)



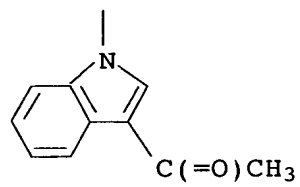
(I.f2)



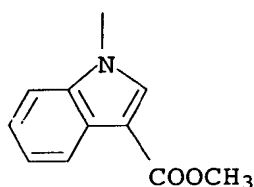
(I.f3)



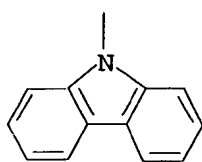
(I.g1)



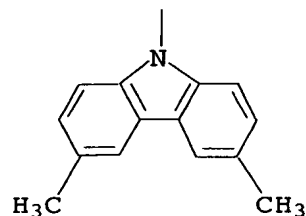
(I.h1)



(I.i1)



(I.k1)



(I.k2)

[0053] Besonders vorteilhaft ist die 3-Methylindolylgruppe (Skatolylgruppe) der Formel I.fl. Hydroformylierungskatalysatoren auf Basis von Liganden, die eine oder mehrere 3-Methylindolylgruppe(n) an das Phosphoratom gebunden aufweisen, zeichnen sich durch eine besonders hohe Stabilität und somit besonders lange Katalysatorstandzeiten aus.

[0054] In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung kann der Substituent R^1 gemeinsam mit dem Substituenten R^2 oder der Substituent R^3 gemeinsam mit dem Substituenten R^4 eine über das pyrrolische Stickstoffatom an das Pnicogenatom Pn gebundene Pyrrolgruppe enthaltende zweibindige Gruppe der Formel Py-I-W bilden, worin

Py eine Pyrrolgruppe ist,

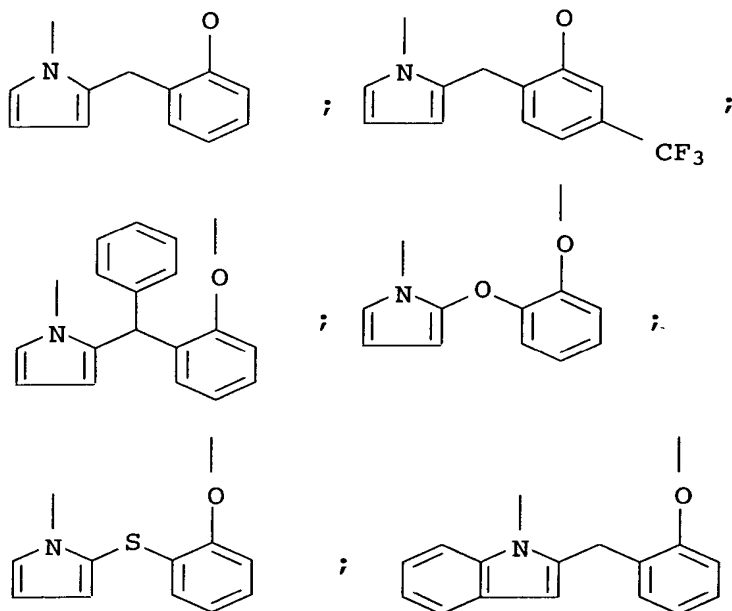
I für eine chemische Bindung oder für O, S, SiR^eR^c , NR^n oder gegebenenfalls substituiertes C_1-C_{10} -Alkylen, bevorzugt CR^AR^B , steht,

W für Cycloalkyloxy oder -amino, Aryloxy oder -amino, Hetaryloxy oder -amino steht und

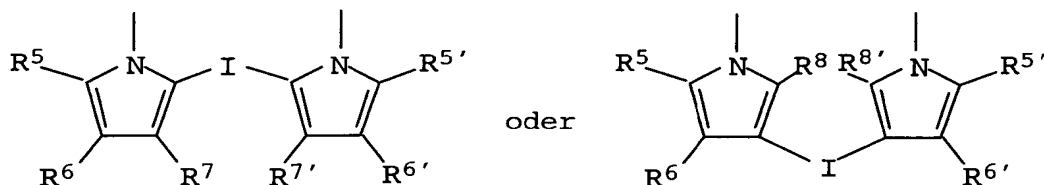
R^e , R^c , R^n , R^A und R^B unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

wobei die hierbei verwendeten Bezeichnungen die eingangs erläuterte Bedeutung haben.

[0055] Bevorzugte zweibindige Gruppen der Formel Py-I-W sind z. B.



[0056] Bevorzugt sind Pnicogenverbindungen, worin der Substituent R^1 gemeinsam mit dem Substituenten R^2 oder der Substituent R^3 gemeinsam mit dem Substituenten R^4 eine Bispyrrolgruppe der Formel



bildet, worin

I für eine chemische Bindung oder für O, S, SiR^eR^c , NR^n oder gegebenenfalls substituiertes C_1-C_{10} -Alkylen, bevorzugt CR^AR^B , steht, worin R^e , R^c , R^n , R^A und R^B unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl,

Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

R^5 , R^6 , R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $WCOOR^f$, $WCOO-M^+$, $W(SO_3)R^f$, $W(SO_3)-M^+$, $WPO_3(R^f)(R^g)$, $W(PO_3)^{2-}(M^+)_2$, WNE^1E^2 , $W(NE^1E^2E^3)^+X^-$, WOR^f , WSR^f , $(CHR^gCH_2O)_xR^f$, $(CH_2NE^1)_xR^f$, $(CH_2CH_2NE^1)_xR^f$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

worin

W für eine Einfachbindung, ein Heteroatom, eine Heteroatom-haltige Gruppe oder eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 20 Brückenatomen steht, R^f , E^1 , E^2 , E^3 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^g für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M^+ für ein Kationäquivalent steht,

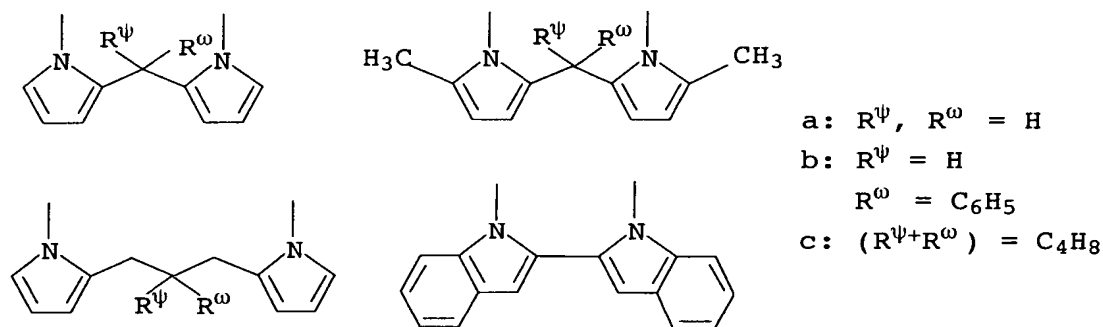
X^- für ein Anionäquivalent steht und

x für eine ganze Zahl von 1 bis 240 steht,

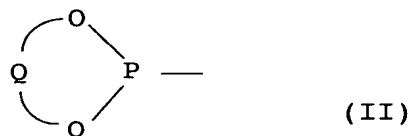
wobei jeweils zwei benachbarte Reste R^5 und R^6 und/oder R^5 und R^6 zusammen mit den Kohlenstoffatomen des Pyrrolrings, an die sie gebunden sind, auch für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen können.

[0057] Vorzugsweise steht I für eine chemische Bindung oder eine C_1 - C_4 -Alkylengruppe, besonders bevorzugt eine Methylengruppe.

[0058] Zur Veranschaulichung werden im Folgenden einige vorteilhafte "Bispyrrolylgruppen" aufgelistet:



Des Weiteren bevorzugt sind Pnicogenverbindungen der allgemeinen Formel I, worin R^1 und R^2 und/oder R^3 und R^4 jeweils gemeinsam mit dem Pnicogenatom, an das sie gebunden sind, für eine Gruppe der allgemeinen Formel II



stehen, worin

Q zusammen mit dem Phosphoratom und den Sauerstoffatomen, an die es gebunden ist, für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus steht, der gegebenenfalls ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und/oder Hetaryl anelliert ist, wobei die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 , Alkyl- NE^4E^5 , Nitro, Cyano, Carboxyl und Carboxylat, tragen können und/oder Q einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, gegebenenfalls substituiertem Cycloalkyl und gegebenenfalls substituiertem Aryl, aufweisen kann und/oder Q durch 1, 2 oder 3 gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen sein kann.

[0059] Je nachdem, ob die Gruppe der allgemeinen Formel II über ein Sauerstoffatom (a bzw. b = 1) oder eine kovalente Bindung (a bzw. b = 0) an die Gruppe der Formel $-C(R^aR^b)-$ bzw. $-C(R^vR^d)-$ gebunden ist, weisen die erfindungsgemäßen Pnicogenverbindungen somit wenigstens einen Phosphonit- und/oder Phosphitrest auf. Bevorzugt sind die Gruppen der Formel II nicht über ein Sauerstoffatom an die Methylengruppe gebunden (Phosphonitgruppen).

[0060] Der Rest Q steht vorzugsweise für eine C_2 - C_6 -Alkylenbrücke, die ein- oder zweifach mit Aryl anelliert ist und/oder die einen Substituenten, der ausgewählt ist unter Alkyl, gegebenenfalls substituiertem Cycloalkyl und gegebenenfalls substituiertem Aryl, aufweisen kann und/oder die durch ein gegebenenfalls substituiertes Heteroatom unterbrochen sein kann.

[0061] Bei den anellierten Arylen der Reste Q handelt es sich bevorzugt um Benzol oder Naphthalin. Anellierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 Substituenten

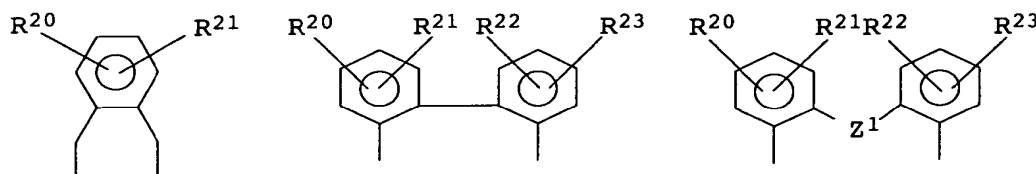
auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 , Alkylen- NE^4E^5 , Trifluormethyl, Nitro, Carboxyl, Alkoxycarbonyl, Acyl und Cyano. Anellierte Naphthaline sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im nicht anellierten Ring und/oder im anellierten Ring jeweils 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den anellierten Benzolringen genannten Substituenten auf. Bei den Substituenten der anellierten Aryle steht Alkyl vorzugsweise für C_1 - C_4 -Alkyl und insbesondere für Methyl, Isopropyl und tert.-Butyl. Alkoxy steht dabei vorzugsweise für C_1 - C_4 -Alkoxy und insbesondere für Methoxy. Alkoxycarbonyl steht vorzugsweise für C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl. Halogen steht dabei insbesondere für Fluor und Chlor.

[0062] Wenn die C_2 - C_6 -Alkylenbrücke des Rests Q durch 1, 2 oder 3, gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen ist, so sind diese vorzugsweise ausgewählt unter O, S oder NR^m , wobei R^m für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht. Vorzugsweise ist die C_2 - C_6 -Alkylenbrücke des Restes Q durch ein gegebenenfalls substituiertes Heteroatom unterbrochen.

[0063] Wenn die C_2 - C_6 -Alkylenbrücke des Rests Q substituiert ist, so weist sie vorzugsweise 1, 2 oder 3, insbesondere 1 Substituenten auf, der/die ausgewählt ist/sind unter Alkyl, Cycloalkyl und Aryl, wobei der Arylsubstituent 1, 2 oder 3 der für Aryl genannten Substituenten tragen kann. Vorzugsweise weist die Alkylenbrücke Q einen Substituenten auf, der ausgewählt ist unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, Phenyl, p-(C_1 - C_4 -Alkyl)phenyl, bevorzugt p-Methylphenyl, p-(C_1 - C_4 -Alkoxy)phenyl, bevorzugt p-Methoxyphenyl, p-Halogenphenyl, bevorzugt p-Chlorphenyl und p-Trifluormethylphenyl.

[0064] Vorzugsweise steht der Rest Q für eine C_3 - C_6 -Alkylenbrücke, die wie zuvor beschrieben anelliert und/oder substituiert und/oder durch gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen ist.

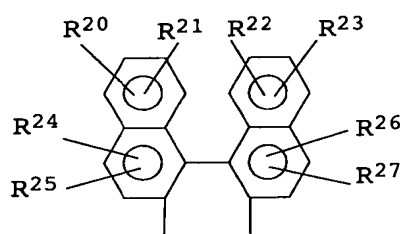
[0065] Insbesondere steht der Rest Q für eine C_3 - C_6 -Alkylenbrücke, die ein- oder zweifach mit Phenyl und/oder Naphthyl anelliert ist, wobei die Phenyl- oder Naphthylgruppen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor genannten Substituenten tragen können. Vorzugsweise steht der Rest Q (d. h. R^1 und R^2 bzw. R^3 und R^4 gemeinsam) zusammen mit dem Phosphoratom und den Sauerstoffatomen, an die er gebunden ist, für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus, wobei Q (R^1 und R^2 bzw. R^3 und R^4 gemeinsam) für einen Rest steht, der ausgewählt ist unter den Resten der Formeln II.1 bis II.5,



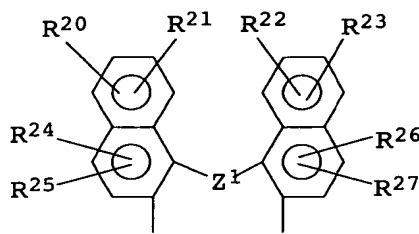
(II.1)

(II.2)

(II.3)



(II.4)



(II.5)

worin

Z^1 für O, S oder NR^h steht, wobei

R^h für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,

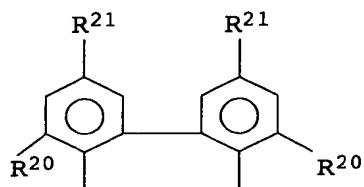
oder Z^1 für eine C_1 - C_3 -Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylsubstituenten aufweisen kann, wobei der Arylsubstituent einen, zwei oder drei der für Aryl genannten Substituenten tragen kann,

oder Z^1 für eine C_2 - C_3 -Alkylenbrücke steht, die durch O, S oder NR^h unterbrochen ist,

R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} und R^{27} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^9E^{10} , Alkylen- NE^9E^{10} , Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen, worin E^9 und E^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.

[0066] Vorzugsweise steht Q für einen Rest der Formel II.1, worin R^{20} und R^{21} für Wasserstoff stehen.

[0067] Vorzugsweise steht Q für einen Rest der Formel II.2a



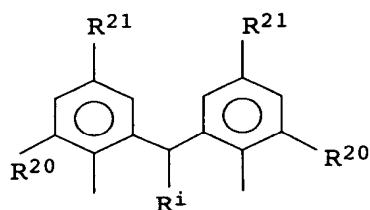
(II.2a)

worin

R²⁰ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, SO₃H, Sulfonat, NE⁹E¹⁰, Alkylen-NE⁹E¹⁰, vorzugsweise Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy, insbesondere Methyl, Methoxy, Isopropyl oder tert.-Butyl, steht,

R²¹ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, bevorzugt Methyl, Isopropyl oder tert.-Butyl, C₁-C₄-Alkoxy, bevorzugt Methoxy, Fluor, Chlor oder Trifluormethyl, steht. R²¹ kann auch für SO₃H, Sulfonat, NE^{9E10} oder Alkylen-NE^{9E10} stehen.

[0068] Vorzugsweise steht Q für einen Rest der Formel II.3a



(II.3a)

worin

R^{20} und R^{21} die zuvor bei der Formel II.2a angegebenen Bedeutungen besitzen,

R¹ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl, Phenyl, p-(C₁-C₄-Alkoxy)phenyl, bevorzugt p-Methoxyphenyl, p-Fluorphenyl, p-Chlorphenyl oder p-(Trifluormethyl)phenyl steht.

[0069] Vorzugsweise steht Q für einen Rest der Formel II.4, worin R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} und R^{27} für Wasserstoff stehen.

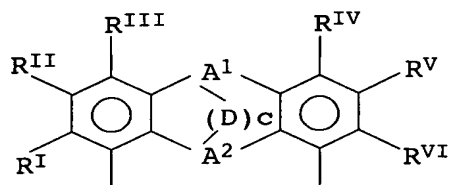
[0070] Vorzugsweise steht Q für einen Rest der Formel II.4, worin R²⁰, R²¹, R²¹, R²³, R²⁵ und R²⁷ für Wasserstoff stehen und die Reste R²⁴ und R²⁶ unabhängig voneinander für Alkoxycarbonyl, bevorzugt Methoxy-, Ethoxy-, n-Propyloxy- oder Isopropylloxycarbonyl, stehen. Insbesondere stehen die Reste R²⁴ und R²⁶ in ortho-Position zum Phosphoratom bzw. Sauerstoffatom.

[0071] Vorzugsweise steht Q für einen Rest der Formel II.5, worin R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} und R^{27} für Wasserstoff stehen und Z^1 für CHR^i steht, wobei R^i die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzt.

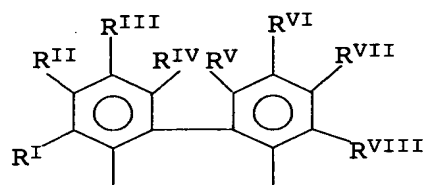
[0072] Vorzugsweise steht Q für einen Rest der Formel II.5, worin R²⁰, R²¹, R²¹, R²³, R²⁵ und R²⁷ für Wasserstoff stehen, Z1 für CHR¹ steht und die Reste R²⁴ und R²⁶ unabhängig voneinander für Alkoxycarbonyl, bevor-

zugt Methoxy-, Ethoxy-, n-Propyloxy- oder Isopropylloxycarbonyl, stehen. Insbesondere stehen die Reste R^{24} und R^{26} in ortho-Position zum Phosphoratom bzw. Sauerstoffatom.

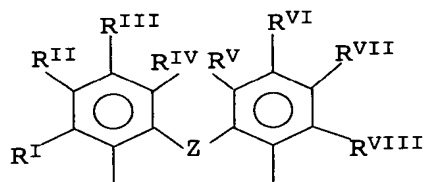
[0073] Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist die verbrückende Gruppe Y ausgewählt unter Gruppen der Formeln III.a bis III.t



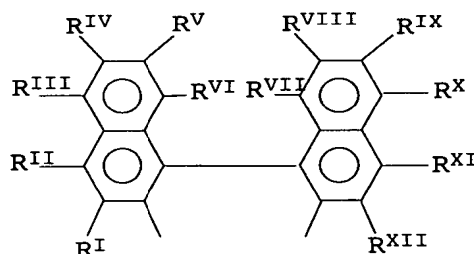
(III.a)



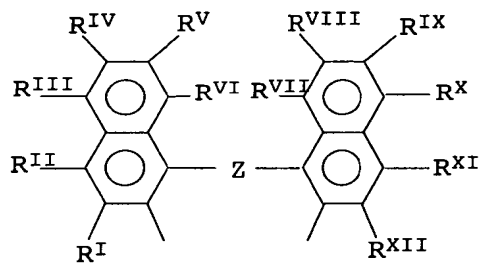
(III.b)



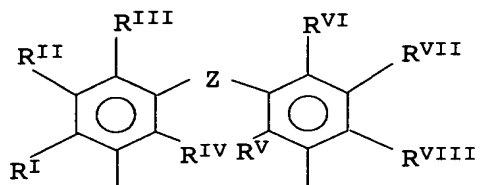
(III.c)



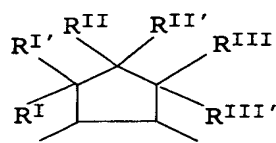
(III.d)



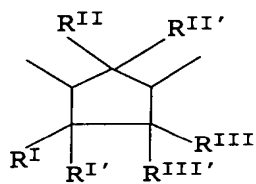
(III.e)



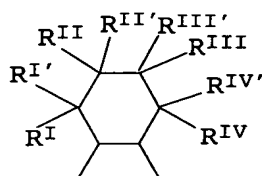
(III.f)



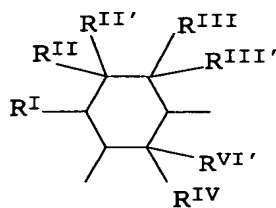
(III.g)



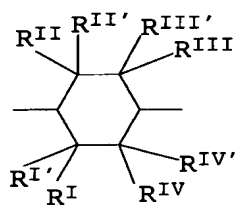
(III.h)



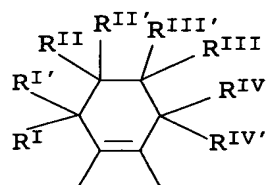
(III.i)



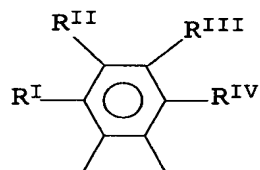
(III.k)



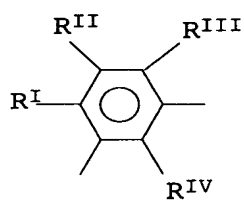
(III.l)



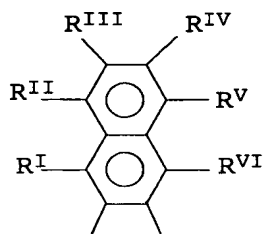
(III.m)



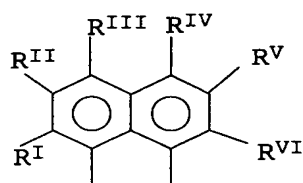
(III.n)



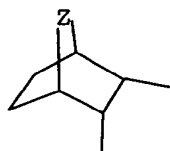
(III.o)



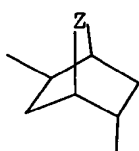
(III.p)



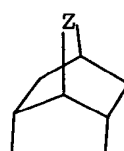
(III.q)



(III.r)



(III.s)



(III.t)

worin

$R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V, R^{VI}, R^{VII}, R^{VIII}, R^X, R^{XI}$ und R^{XII} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Hydroxy, Thiol, Polyalkylenoxid, Polyalkylenimin, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^6E^7 , Alkyl- NE^6E^7 , Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl, Carboxyl, Acyl oder Cyano stehen, worin E^6 und E^7 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl bedeuten,

Z für O, S, NR^{15} oder $SiR^{15}R^{16}$ steht, wobei R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

oder Z für eine C_1 - C_4 -Alkylbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl- oder Hetaryl-Substituenten aufweisen kann,

oder Z für eine C_2 - C_4 -Alkylbrücke steht, die durch O, S oder NR^{15} oder $SiR^{15}R^{16}$ unterbrochen ist,

wobei in den Gruppen der Formel III.a zwei benachbarte Reste R^I bis R^{VI} gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen des Benzolkerns, an die sie gebunden sind, auch für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen können,

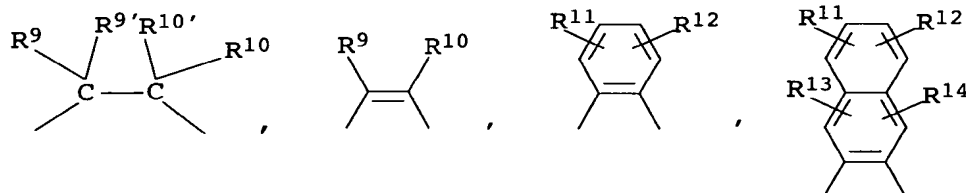
wobei in den Gruppen der Formeln III.g bis III.m zwei geminale Reste R^I, R^I ; R^{II}, R^{II} ; R^{III}, R^{III} und/oder R^{IV}, R^{IV} auch für Oxo oder ein Ketal davon stehen kann,

A^1 und A^2 unabhängig voneinander für O, S, SiR^aR^b , NR^c oder CR^dR^e stehen, wobei

R^a, R^b und R^c unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

R^d und R^e unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen oder die Gruppe R^d gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^d oder die Gruppe R^e gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^e eine intramolekulare Brückengruppe D bilden,

D eine zweibindige Brückengruppe, vorzugsweise ausgewählt aus den Gruppen



ist, in denen

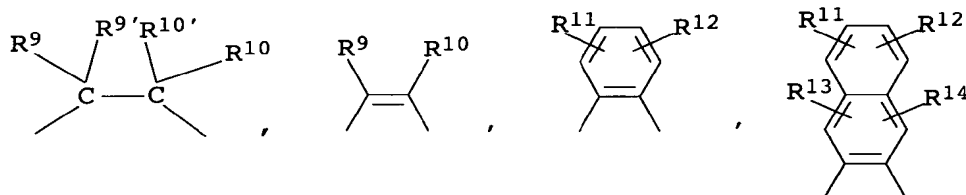
R^9, R^9, R^{10} und $R^{10'}$ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, Carboxyl, Carboxylat oder Cyano stehen oder miteinander zu einer C_3 - C_4 -Alkylbrücke verbunden sind,

R^{11}, R^{12}, R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, $COOH$, Carboxylat, Cyano, Alkoxy, SO_3H , Sulfonat, NE^6E^7 , Alkyl- $NE^6E^7E^{8+}X^-$, Acyl oder Nitro stehen, c 0 oder 1 ist.

[0074] Für den Fall, dass c = 0 ist, sind die Gruppen A^1 und A^2 nicht durch eine Einfachbindung miteinander verbunden.

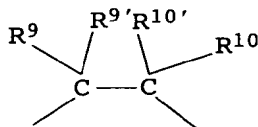
[0075] Bevorzugt steht die Brückengruppe Y für eine Gruppe der Formel III.a. In der Gruppe III.a können die Gruppen A^1 und A^2 im Allgemeinen unabhängig voneinander für O, S, SiR^aR^b , NR^c oder CR^dR^e stehen, wobei die Substituenten R^a, R^b und R^c im Allgemeinen unabhängig voneinander die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl haben können, wohingegen die Gruppen R^d und R^e unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen oder die Gruppe R^d gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^d oder die Gruppe R^e gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^e eine intramolekulare Brückengruppe D bilden können.

[0076] D ist eine zweibindige Brückengruppe, die vorzugsweise ausgewählt ist aus den Gruppen

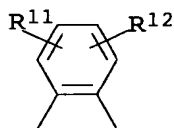


in denen R^9 , R^9 , R^{10} und $R^{10'}$ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, Carboxyl, Carboxylat oder Cyano stehen oder miteinander zu einer C_3 - C_4 -Alkylengruppe verbunden sind und R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, COOH, Carboxylat, Cyano, Alkoxy, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , Alkyl- $NE^1E^2E^{3+}X^-$, Aryl oder Nitro stehen können. Vorzugsweise stehen die Gruppen R^9 , R^9 , R^{10} und $R^{10'}$ für Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl oder Carboxylat und die Gruppen R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} für Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, Trifluormethyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxylat, Sulfonat oder C_6 - C_{14} -Aryl. Besonders bevorzugt stehen R^9 , R^9 , R^{10} , $R^{10'}$, R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} für Wasserstoff. Für den Einsatz in einem wässrigen Reaktionsmedium sind solche Pnicogenchelaterbindungen bevorzugt, in denen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1 der Gruppen R^{11} , R^{12} , R^{13} und/oder R^{14} für eine $COO-M^+$, eine SO_3-M^+ oder eine $(NE^1E^2E^3)^+X^-$ -Gruppe stehen, wobei M^+ und X^- die vorstehend genannte Bedeutung haben.

[0077] Besonders bevorzugte Brückengruppen D sind die Ethylengruppe



[0078] und die 1,2-Phenylengruppe



Wenn R^d mit einer weiteren Gruppe R^d oder R^e mit einer weiteren Gruppe R^e eine intramolekulare Brückengruppe D bildet, d. h. der Index c ist in diesem Falle gleich 1, ergibt es sich zwangsläufig, dass sowohl A^1 als auch A^2 gemeinsam eine verbrückende Gruppe, vorzugsweise eine CR^dR^e -Gruppe sind und die Brückengruppe Y der Formel III.a in diesem Falle bevorzugt ein Triptycen-artiges oder Ethanoanthracen-artiges Kohlenstoffgerüst hat.

[0079] Bevorzugte Brückengruppen Y der Formel III.a sind außer denen mit Triptycen-artigem Kohlenstoffgerüst solche, in denen der Index c für 0 steht und die Gruppen A^1 und A^2 ausgewählt sind aus den Gruppen O, S und CR^dR^e , insbesondere unter O, S, der Methylengruppe ($R^d = R^e = H$), der Dimethylmethylengruppe ($R^d = R^e = CH_3$), der Diethylmethylengruppe ($R^d = R^e = C_2H_5$), der Di-n-propyl-methylengruppe ($R^d = R^e = n\text{-Propyl}$) oder der Di-n-butylmethylengruppe ($R^d = R^e = n\text{-Butyl}$). Insbesondere sind solche Brückengruppen Y bevorzugt, in denen A^1 von A^2 verschieden ist, wobei A^1 bevorzugt eine CR^dR^e -Gruppe und A^2 bevorzugt eine O- oder S-Gruppe, besonders bevorzugt eine Oxagruppe O ist.

[0080] Besonders bevorzugte Brückengruppen Y der Formel III.a sind somit solche, die aus einem Triptycen-artigen, Ethanoanthracen-artigen oder Xanthen-artigen (A^1 : CR^dR^e , A^2 : O) Gerüst aufgebaut sind.

[0081] In den Brückengruppen Y der Formel III.a sind die Substituenten R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V , und R^{VI} vorzugsweise ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und Hetaryl. Nach einer ersten bevorzugten Ausführungsform stehen R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V und R^{VI} für Wasserstoff. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stehen R^I und R^{VI} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Vorzugsweise sind R^I und R^{VI} ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{II} , R^{III} , R^{IV} und R^V für Wasserstoff. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stehen R^{II} und R^V unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Vorzugsweise sind R^{II} und R^V ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl und tert.-Butyl. Bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^I , R^{IV} und R^{VI} für Wasserstoff.

[0082] Wenn in den Brückengruppen Y der Formel III.a zwei benachbarte Reste, ausgewählt unter R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V und R^{VI} für ein ankondensiertes, also anellierte, Ringsystem stehen, so handelt es sich bevorzugt um Benzol- oder Naphthalinringe. Anellierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , Alkyl- NE^1E^2 , Trifluormethyl, Nitro, $COOR^f$, Alkoxy-carbonyl, Acyl und Cyano. Anellierte Naphthalinrin-

ge sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im nicht anellierten Ring und/oder im anellierten Ring insgesamt 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den anellierten Benzolringen genannten Substituenten auf.

[0083] Bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel III.b, worin R^{IV} und R^V unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy stehen. Vorzugsweise sind R^{IV} und R^V ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^I , R^{II} , R^{III} , R^{VI} , R^{VII} und R^{VIII} für Wasserstoff.

[0084] Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel III.b, worin R^I und R^{VIII} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy stehen. Besonders bevorzugt stehen R^I und R^{VIII} für tert.-Butyl. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V , R^{VI} , R^{VII} für Wasserstoff. Des Weiteren bevorzugt stehen in diesen Verbindungen und R^{VI} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Besonders bevorzugt sind R^{III} und R^{IV} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy.

[0085] Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel III.b, worin R^{II} und R^{VII} für Wasserstoff stehen. Bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^I , R^{III} , R^{IV} , R^V , R^{VI} und R^{VIII} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Besonders bevorzugt sind R^I , R^{III} , R^{IV} , R^V , R^{VI} und R^{VIII} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy.

[0086] Weiterhin bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel III.c, worin Z für eine C_1 - C_4 -Alkylengruppe, insbesondere Methylen, steht. Bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{IV} und R^V unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Besonders bevorzugt sind R^{IV} und R^V unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Die Reste R^I , R^{II} , R^{III} , R^{VI} , R^{VII} und R^{VIII} stehen vorzugsweise für Wasserstoff.

[0087] Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel III.c, worin Z für eine C_1 - C_4 -Alkylengruppe steht, die wenigstens einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest aufweist. Besonders bevorzugt steht Z für eine Methylenbrücke, die zwei C_1 - C_4 -Alkylreste, insbesondere zwei Methylreste, aufweist. Vorzugsweise stehen in diesen Verbindungen die Reste R^I und R^{VIII} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Besonders bevorzugt sind R^I und R^{VIII} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy.

[0088] Weiterhin bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel III.d, worin R^I und R^{XII} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy stehen. Insbesondere sind R^I und R^{XII} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl, Methoxy und Alkoxycarbonyl, bevorzugt Methoxycarbonyl. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen die Reste R^{II} bis R^{XI} für Wasserstoff.

[0089] Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel III.e, worin R^I und R^{XII} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy stehen. Insbesondere sind R^I und R^{XII} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen die Reste R^{II} bis R^{XI} für Wasserstoff.

[0090] Weiterhin bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel III.f, worin Z für eine C_1 - C_4 -Alkylengruppe steht, die wenigstens einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylsubstituenten aufweist. Besonders bevorzugt steht Z für eine Methylengruppe, die zwei C_1 - C_4 -Alkylreste, speziell zwei Methylreste, aufweist. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen die Reste R^I und R^{VIII} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Insbesondere sind R^I und R^{VIII} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Die Reste R^{II} , R^{IV} , R^V , R^{VI} und R^{VII} stehen vorzugsweise für Wasserstoff.

[0091] Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel III.g, worin R^I , R^I , R^{II} , R^{II} , R^{III} und R^{III} für Wasserstoff stehen.

[0092] Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel III.g, worin R^{II} und R^{II} gemeinsam für eine Oxo-Gruppe oder ein Ketal davon stehen und die übrigen Reste für Wasserstoff stehen.

[0093] Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel III.h, worin R^I , R^I , R^{II} , R^{II} , R^{III} und R^{III} für Wasserstoff stehen.

[0094] Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel III.h, worin R^{II} und R^{III} gemeinsam für eine Oxo-Gruppe oder ein Ketal davon stehen und die übrigen Reste für Wasserstoff stehen.

[0095] Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel III.i, worin R^I , R^I , R^{II} , R^{II} , R^{III} , R^{III} , R^{IV} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.

[0096] Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel III.k, worin R^I , R^I , R^{II} , R^{II} , R^{III} , R^{III} , R^{IV} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.

[0097] Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel III.l, worin R^I , R^I , R^{II} , R^{II} , R^{III} , R^{III} , R^{IV} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.

[0098] Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel III.m, worin R^I , R^I , R^{II} , R^{II} , R^{III} , R^{III} , R^{IV} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.

[0099] Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel III.n, worin R^I , R^I , R^{II} , R^{II} , R^{III} , R^{III} , R^{IV} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.

[0100] Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel III.n, worin einer der Reste R^I bis R^{IV} für

C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy steht. Besonders bevorzugt steht dann wenigstens einer der Reste R^I bis R^{IV} für Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl oder Methoxy.

[0101] Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel III.o, worin R^I, R^{II}, R^{III} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.

[0102] Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel III.o, worin einer der Reste R^I, R^{II}, R^{III} oder R^{IV} für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy steht. Besonders bevorzugt steht dann einer der Reste R^I bis R^{IV} für Methyl, Ethyl, tert.-Butyl oder Methoxy.

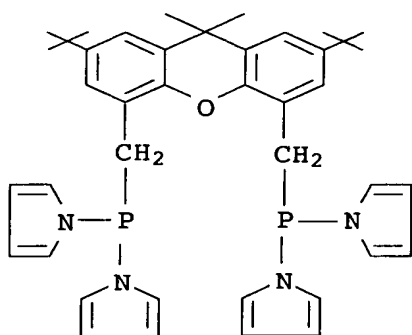
[0103] Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel III.p, worin R^I und R^{VI} unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy stehen. Besonders bevorzugt sind R^I und R^{VI} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{II}, R^{III}, R^{IV} und R^V für Wasserstoff. Des Weiteren bevorzugt stehen in den Verbindungen III.p R^I, R^{III}, R^{IV} und R^{VI} unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy. Besonders bevorzugt sind R^I, R^{III}, R^{IV} und R^{VI} dann unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy.

[0104] Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel III.q, worin R^I und R^{VI} unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy stehen. Besonders bevorzugt sind R^I und R^{VI} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{II}, R^{III}, R^{IV} und R^V für Wasserstoff. Des Weiteren bevorzugt stehen in diesen Verbindungen und R^{IV} unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy. Besonders bevorzugt sind R^{III} und R^{IV} dann unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy.

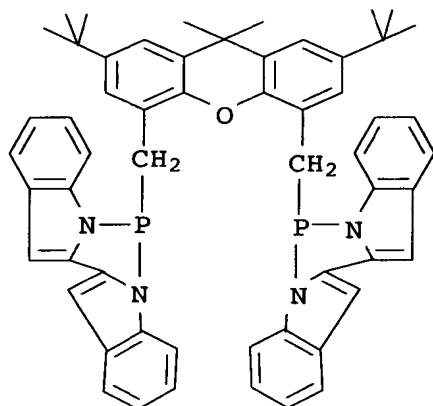
[0105] Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel III.r, III.s oder III.t, worin Z für CH₂, C₂H₂ oder C₂H₄ steht.

[0106] In den Verbindungen der Formeln III.r, III.s und III.t sind gleichermaßen für die dargestellten Bindungen zu den verbrückten Gruppen endo- und exo-Stellung möglich.

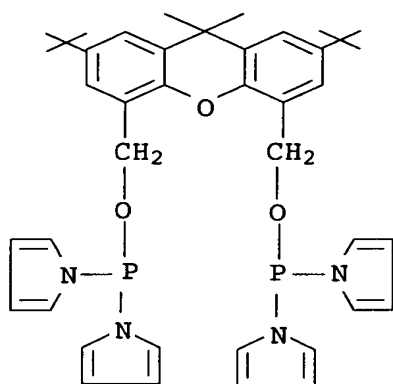
[0107] Lediglich zur Veranschaulichung der erfindungsgemäßen Phicogenverbindungen werden im Folgenden einige vorteilhafte Verbindungen aufgelistet:



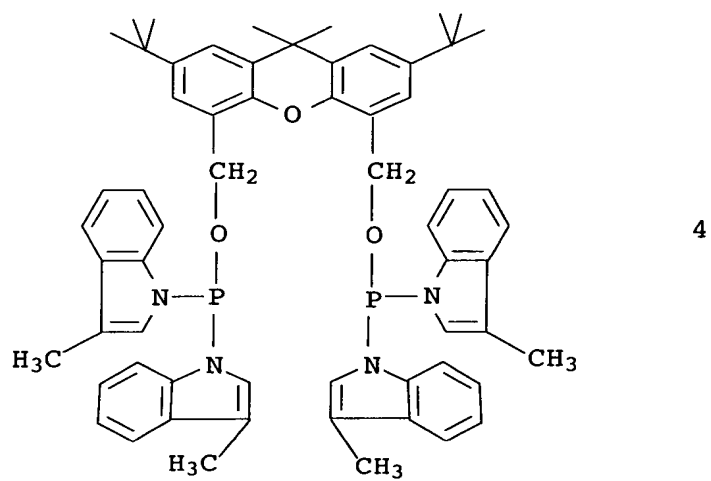
1



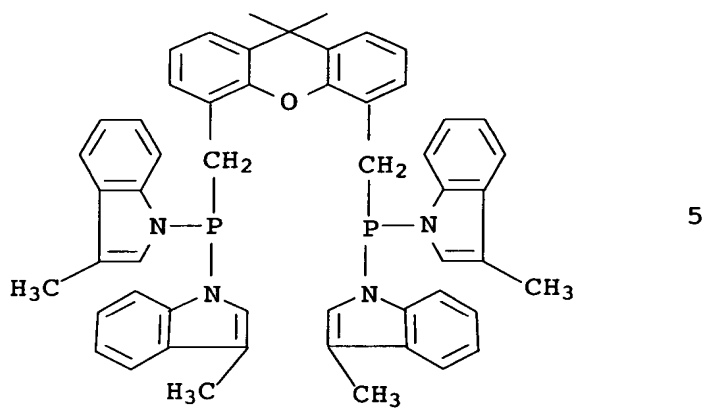
2



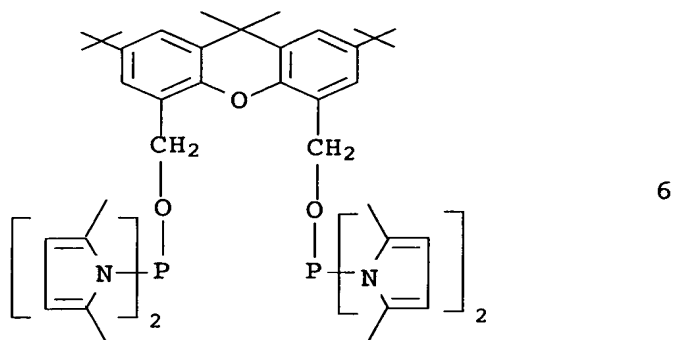
3



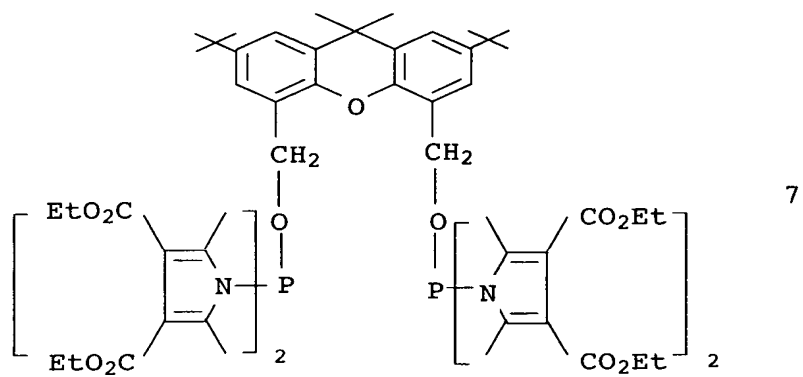
4



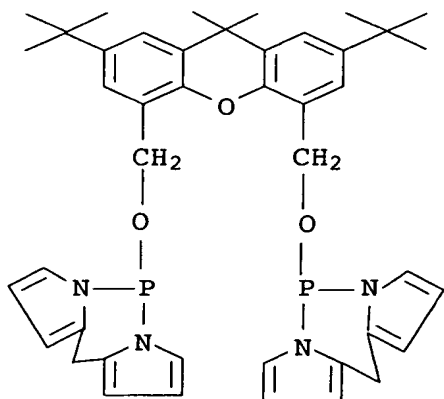
5



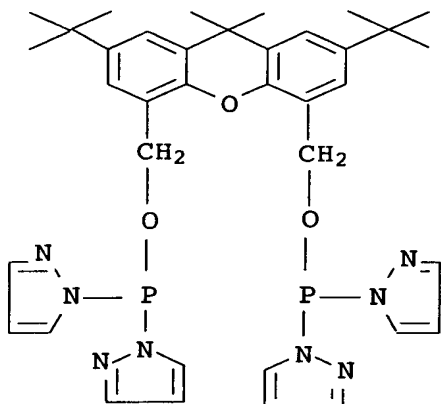
6



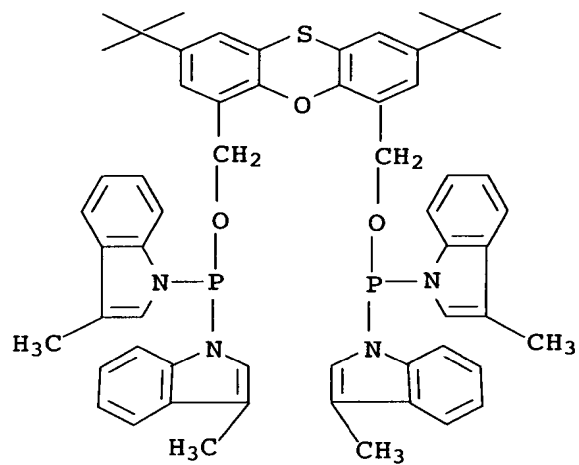
7



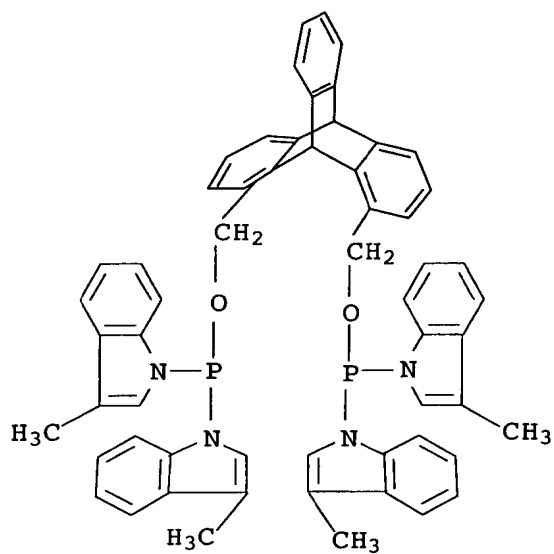
8



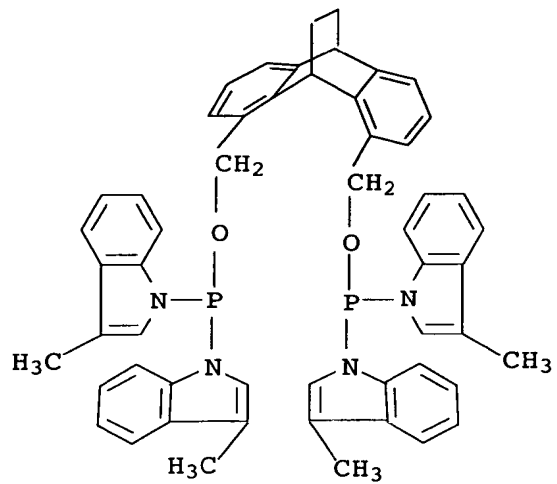
9



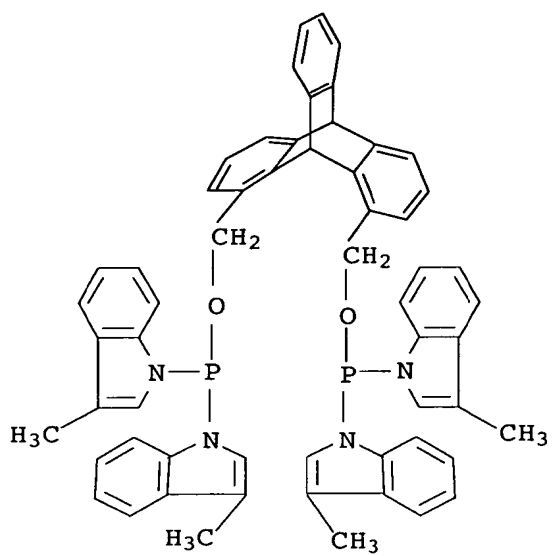
10



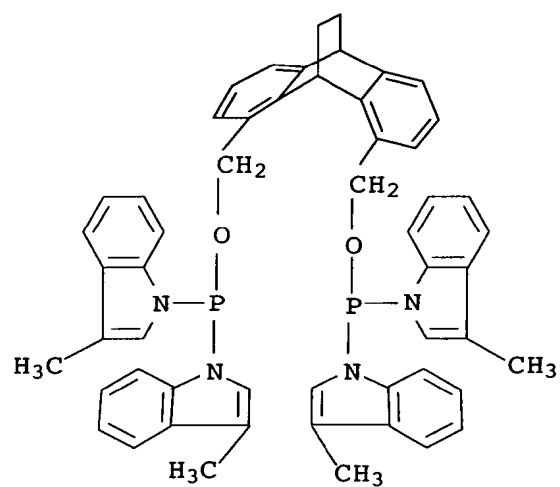
11



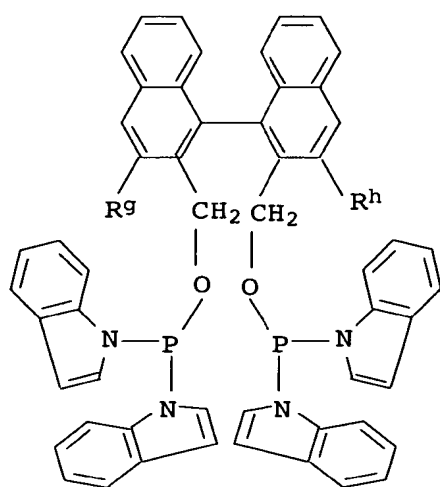
12



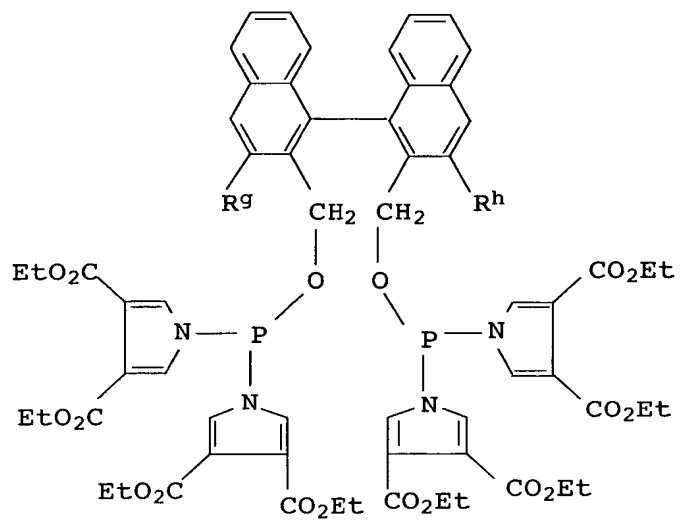
13



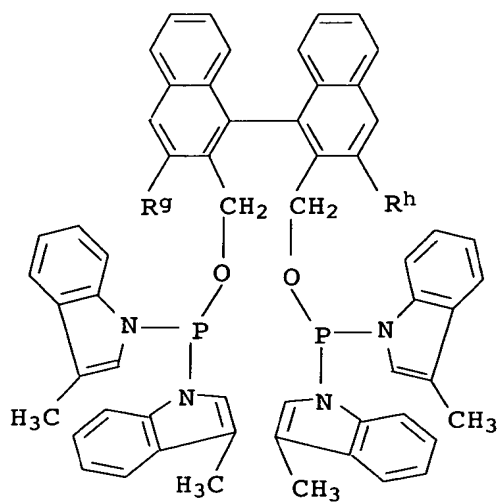
14



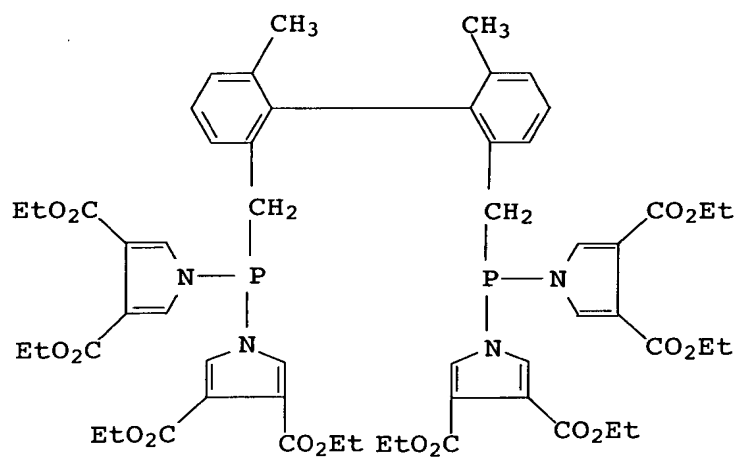
15



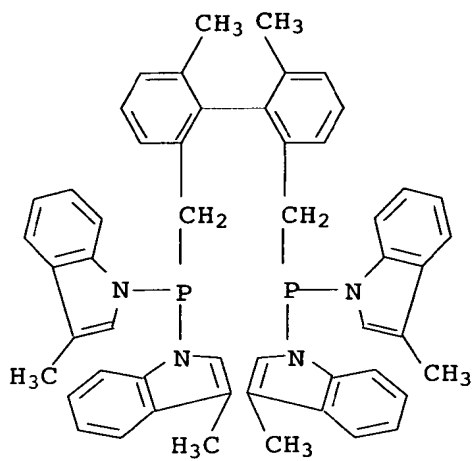
16



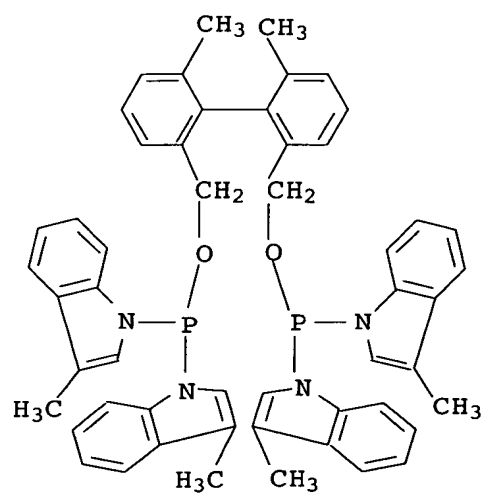
17



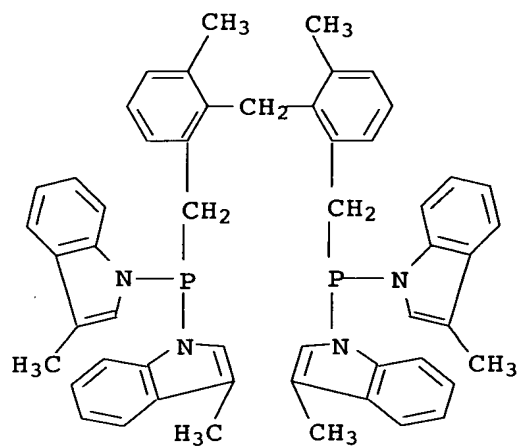
18



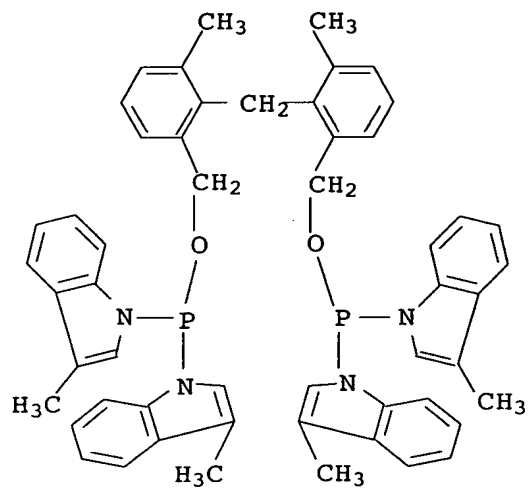
19



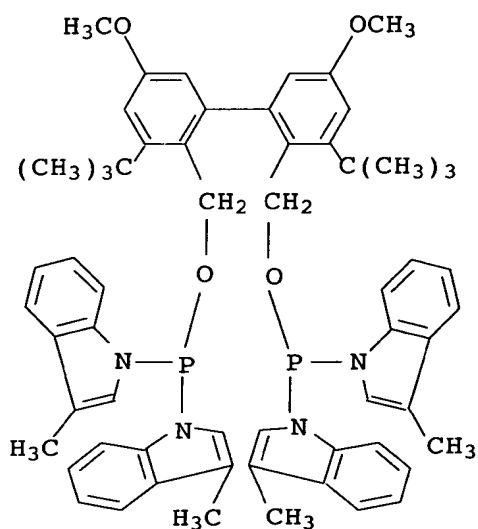
20



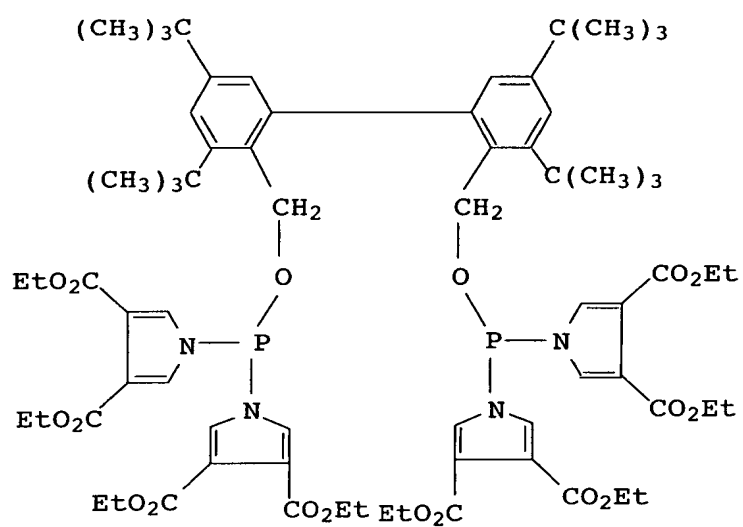
21



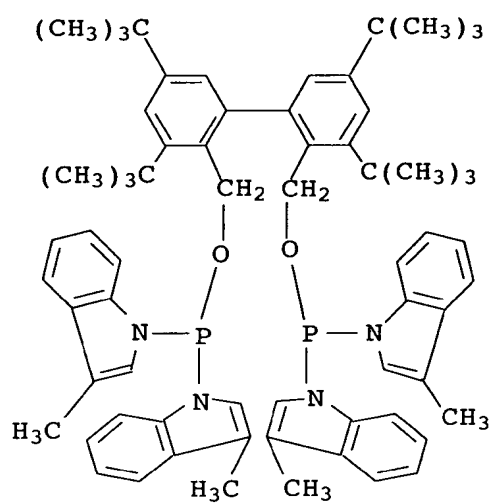
22



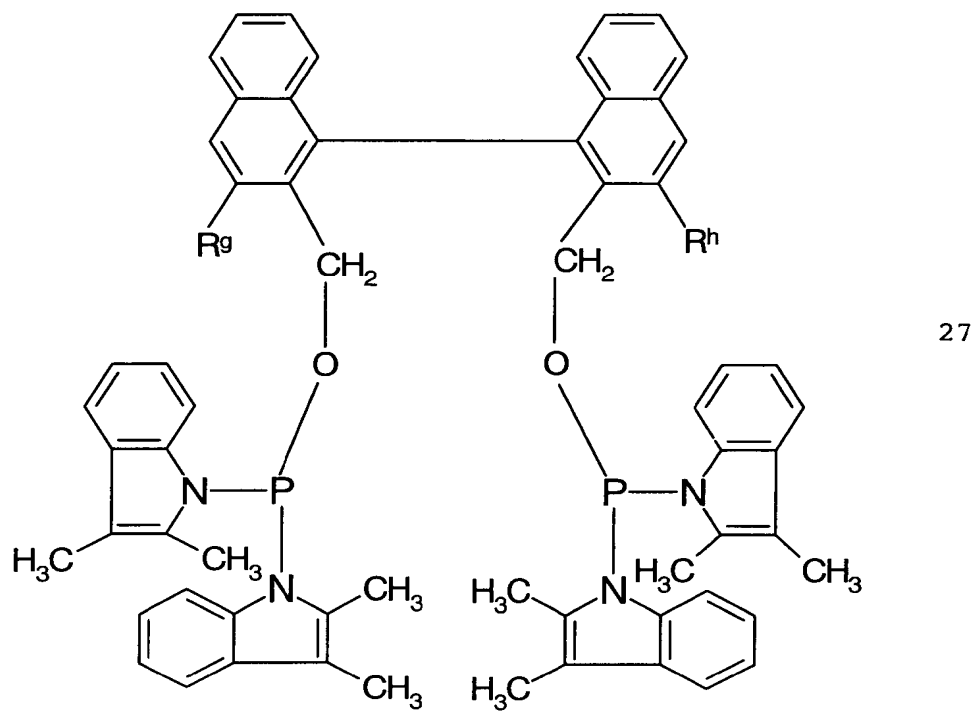
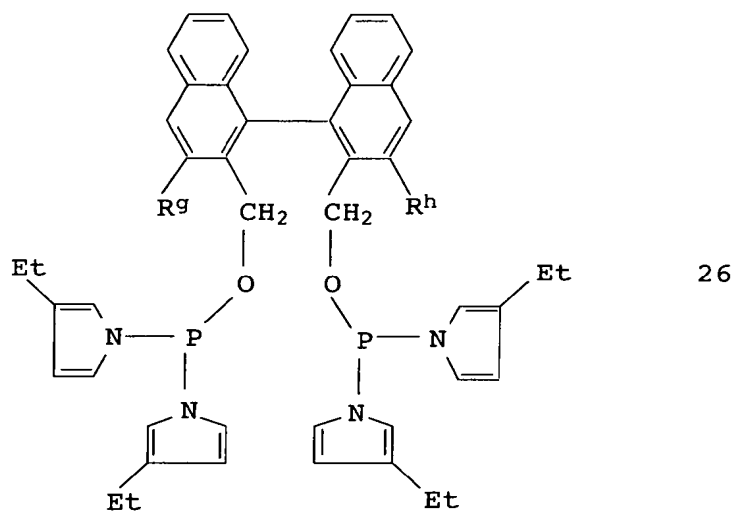
23

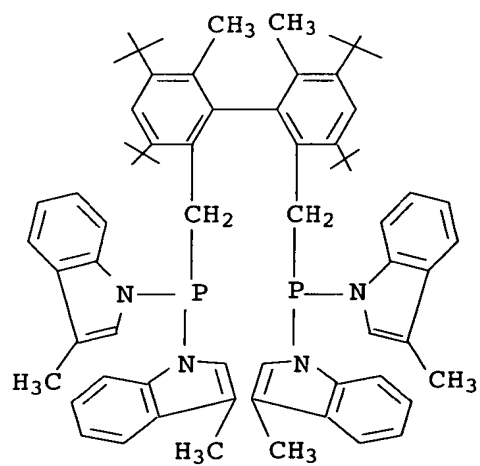


24

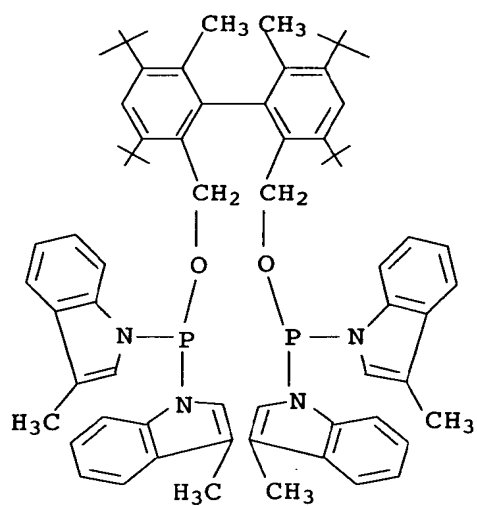


25

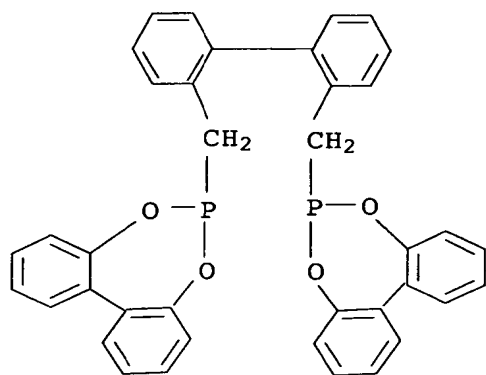




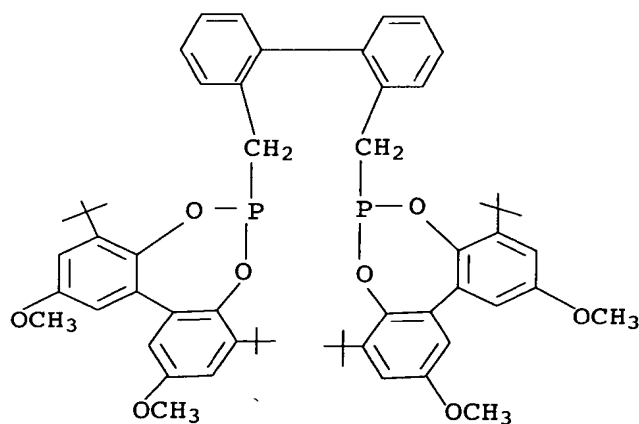
28



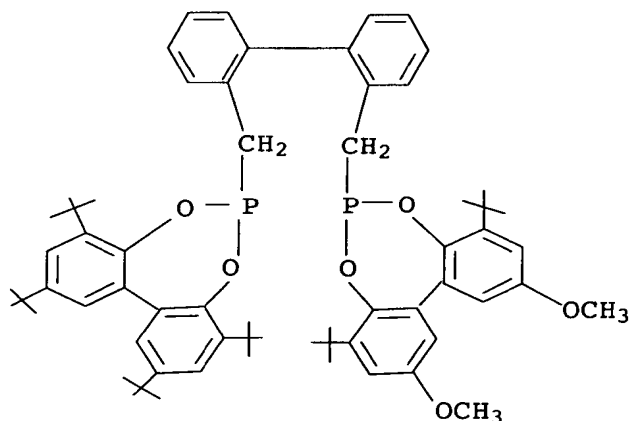
29



30



31



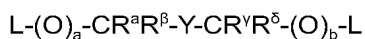
32

Me = Methyl

Et = Ethyl

 $R^g = H, \text{ Carboxylat}$ $R^h = H, \text{ Carboxylat}$

[0108] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pnicogenverbindungen kann zweckmäßigerweise ausgehend von Verbindungen der allgemeinen Formel IV



(IV)

erfolgen, in der R^a , R^b , R^c , R^d , Y , a und b die zuvor genannte Bedeutung haben und L für eine Abgangsgruppe steht. In diesem Fall wird zur Herstellung des Liganden mit einer elektrophilen Pnicogenverbindung z. B. $HalPnR^1R^2$ umgesetzt. Geeignete Abgangsgruppen L , falls a und b für die Zahl 0 stehen, sind beispielsweise Alkalimetalle oder Erdalkalimetallhalogenide, wie z. B. Li oder MgBr. Geeignete Abgangsgruppen L , falls a und b für die Zahl 1 stehen, sind beispielsweise Wasserstoff und Salze, z. B. die Li-, Na-, K-Ammoniumsalze. In diesem Fall wird zur Herstellung des Liganden mit einer elektrophilen Pnicogenverbindung z. B. $HalPnR^1R^2$ umgesetzt.

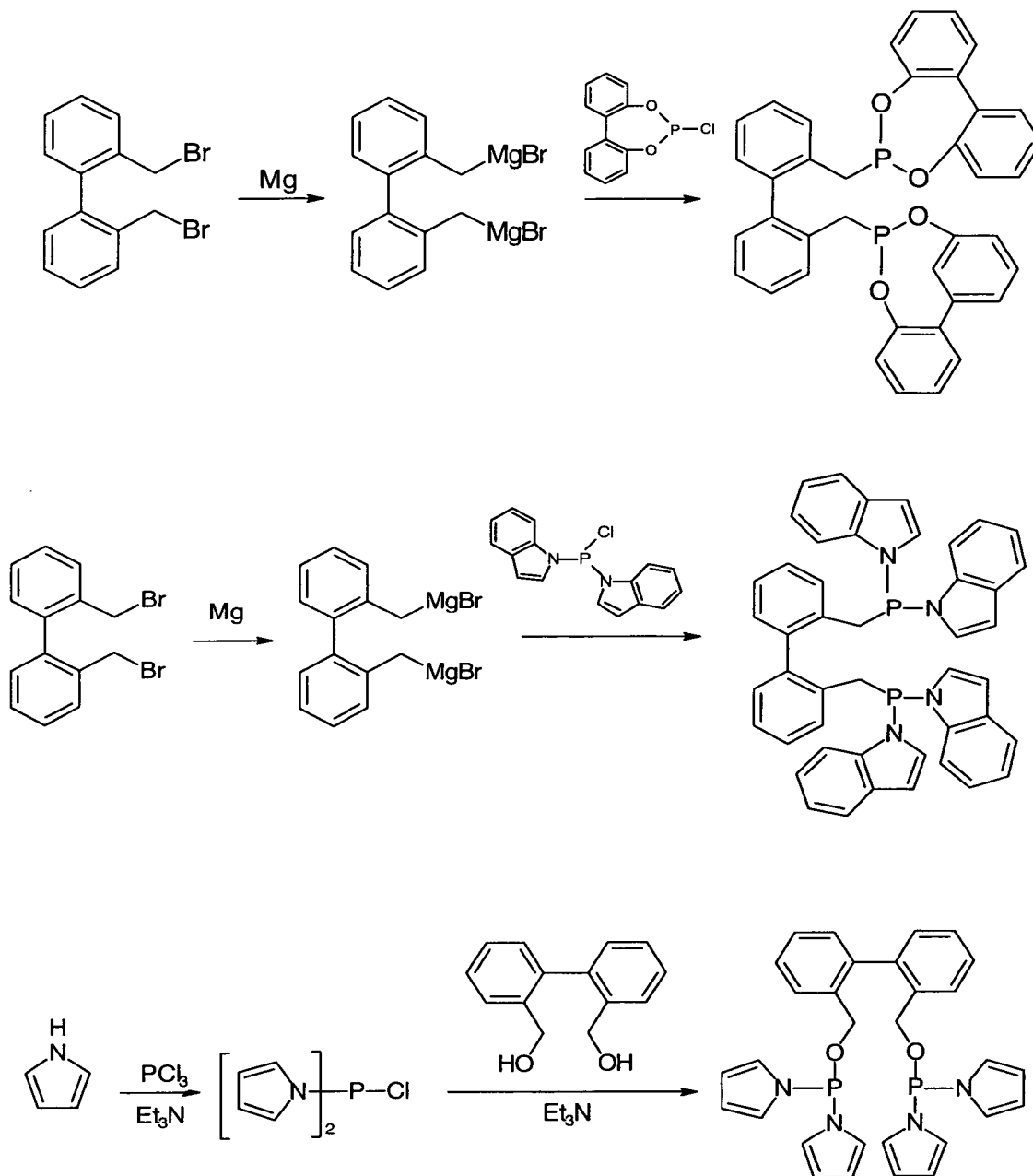
[0109] Zur Anknüpfung der Gruppen PnR^1R^2 und PnR^3R^4 werden die Verbindungen der allgemeinen Formel IV vorteilhaft mit einer Halogenverbindung der Formel $HalPnR^1R^2$ bzw. $HalPn$ in Gegenwart einer Base umgesetzt. Hal steht hierbei vorzugsweise für Chlor oder Brom.

[0110] Verbindungen $HalPnR^1R^2$ bzw. $HalPn$, worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für Pyrrolgruppen, wie zuvor definiert, stehen, können beispielsweise in Analogie zur Methode von Petersen et al., J. Am. Chem. Soc. 117, 7696 (1995) durch Umsetzung der betreffenden Pyrrolverbindung, z. B. Pyrrol, Indol, Benzotriazol, Carbazol, 2,2'-Dipyrrolmethan, 2,2'-Bisindol, mit dem betreffenden Pnicogentrihalogenid, z. B. Phosphortrichlorid, in Gegenwart eines tertiären Amins, z. B. Triethylamin, erhalten werden, wobei die Stöchiometrie dieser Umsetzung zu beachten ist.

[0111] In Analogie zu dieser Vorgehensweise können z. B. aus den betreffenden Hydroxyaryl-pyrrolyl-Verbindungen durch Umsetzung mit dem Pnicogentrihalogenid in Gegenwart eines tertiären Amins die entsprechenden Ausgangsverbindungen $HalPnR^1R^2$ bzw. $HalPnR^3R^4$ erhalten.

[0112] Verbindungen $\text{HalPnR}^1\text{R}^2$ bzw. $\text{HalPnR}^3\text{R}^4$, worin R^1 gemeinsam mit R^2 bzw. gemeinsam mit für eine Gruppe der Formel $-\text{O}-\text{Q}-\text{O}-$ stehen, worin Q die zuvor angegebene Bedeutung besitzt, lassen sich z. B. durch Umsetzung einer Hydroxylgruppen-haltigen Verbindung der Formel $\text{HO}-\text{Q}-\text{OH}$ mit einem Phosphortrihalogenid, bevorzugt PCl_3 , und Zusatz einer Base, wie Triethylamin, herstellen. Geeignete Alkohole der Formel $\text{HO}-\text{Q}-\text{OH}$ sind z. B. Biphenyl-2,2'-diol und Binaphthyl-2,2'-diol. Weitere Dirole werden in der US 5,312,996, Spalte 19 genannt, auf die hier Bezug genommen wird.

[0113] Die Herstellung erfindungsgemäßer Pnicogenverbindungen, worin Y für einen Biphenylenrest steht, kann beispielsweise gemäß folgender Schemata erfolgen.



[0114] 2,2'-Dimethyl-1,1'-biphenylen ist beispielsweise ausgehend von 1-Brom-2-methylbenzol durch reduktive Dimerisierung mit Magnesium erhältlich. Analog kann man 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthalin durch reduktive Dimerisierung von 1-Brom-2-methylnaphthylen erhalten. Durch Umsetzung des 2,2'-Dimethyl-1,1'-biphenyls mit N-Bromsuccinimid erhält man das gemäß obiger Schemata als Edukt eingesetzte 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-biphenylen. Durch Umsetzung mit Magnesium nach bekannten Verfahren erhält man die entsprechende Grignard-Verbindung, d. h. das Magnesiumorganyl. Alternativ zur Bromierung und der anschließenden Umsetzung mit Magnesium kann man das 2,2'-Dimethyl-1,1'-biphenylen auch durch Umsetzung mit einer lithiorganischen Verbindung, wie Butyllithium, in die entsprechende Dilithiumverbindung umsetzen.

[0115] Die Herstellung der 2,2'-Bisindol-Ausgangsverbindungen kann in Analogie zu Tetrahedron 51, 5637

(1995) und Tetrahedron 51, 12801 (1995) erfolgen, die Herstellung der Bis-2,2'-pyrrolyl-methane entsprechend den Angaben von J. Org. Chem. 64, 1391 (1999) und die Herstellung der 2'-Pyrrolyl-o-phenoxy-methane nach J. Org. Chem. 46, 5060 (1981).

[0116] Die Herstellung der Ausgangsverbindungen mit Triptycen-artigem Kohlenstoffgerüst kann auf bekannte Weise aus den entsprechenden Anthrachinonderivaten über die entsprechenden Anthracenvorstufen (Herstellung siehe z. B.: J. Org. Chem. 45, 1807 (1980); J. Org. Chem. 38, 1167 (1973); Bull. Chem. Soc. Jpn. 44, 1649 (1971); J. Am. Chem. Soc. 34, 3089 (1969); J. Org. Chem. 39, 770 (1974); Chem. Ber. 124, 333 (1991); J. Org. Chem. 51, 921 (1986)) durch deren Diels-Alder-Reaktion mit den entsprechenden Olefinen, Acetylenen oder Arinen erfolgen. Angaben zur Durchführung dieser Diels-Alder-Reaktionen finden sich in Chem. Ber. 119, 1016 (1986) und J. C. S. Chem. Comm. 961 (1999).

[0117] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Katalysator, umfassend wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einer erfindungsgemäßen Verbindung der Formel I, wie zuvor definiert.

[0118] Die erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren können einen oder mehrere der Verbindungen der allgemeinen Formel I als Liganden aufweisen. Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Liganden der allgemeinen Formel I können Sie noch wenigstens einen weiteren Liganden, der ausgewählt ist unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern, PF_3 , Phospholen, Phosphabenzolen sowie ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit-, Phosphoramidit und Phosphitliganden aufweisen.

[0119] Bevorzugt handelt es sich bei dem Metall der VIII. Nebengruppe um Cobalt, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Platin, Osmium oder Iridium und insbesondere um Cobalt, Rhodium, Ruthenium und Iridium.

[0120] Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel $\text{H}_x\text{M}_y(\text{CO})_z\text{L}_q$ gebildet, worin M für ein Metall der VIII. Nebengruppe, L für eine phosphorhaltige Verbindung der Formel I und q, x, y, z für ganze Zahlen, abhängig von der Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindigkeit des Liganden L, stehen. Vorzugsweise stehen z und q unabhängig voneinander mindestens für einen Wert von 1, wie z. B. 1, 2 oder 3. Die Summe aus z und q steht bevorzugt für einen Wert von 1 bis 5. Dabei können die Komplexe gewünschtenfalls zusätzlich noch mindestens einen der zuvor beschriebenen weiteren Liganden aufweisen.

[0121] Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Hydroformylierungskatalysatoren in situ, in dem für die Hydroformylierungsreaktion eingesetzten Reaktor, hergestellt. Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäßen Katalysatoren jedoch auch separat hergestellt und nach üblichen Verfahren isoliert werden. Zur in situ-Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann man z. B. wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I, eine Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe, gegebenenfalls wenigstens einen weiteren zusätzlichen Liganden und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter den Hydroformylierungsbedingungen umsetzen.

[0122] Geeignete Rhodiumverbindungen oder -komplexe sind z. B. Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie Rhodium(III)-Chlorid, Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-Sulfat, Kalium-Rhodiumsulfat, Rhodium(II)- bzw. Rhodium(III)-carboxylat, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-acetat, Rhodium(III)-oxid, Salze der Rhodium(III)-säure, Triammoniumhexachlororhodat(III) etc. Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe, wie Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, Acetylacetonatobisethylenrhodium(I) etc. Vorzugsweise werden Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat oder Rhodiumacetat eingesetzt.

[0123] Ebenfalls geeignet sind Rutheniumsalze oder -verbindungen. Geeignete Rutheniumsalze sind beispielsweise Ruthenium(III)chlorid, Ruthenium(IV)-, Ruthenium(VI)- oder Ruthenium(VIII)oxid, Alkalisalze der Rutheniumsauerstoffsäuren wie K_2RuO_4 oder KRuO_4 oder Komplexverbindungen, wie z. B. $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$. Auch können die Metallcarbonyle des Rutheniums wie Trisrutheniumdodecacarbonyl oder Hexarutheniumoctadecacarbonyl, oder Mischformen, in denen CO teilweise durch Liganden der Formel PR_3 ersetzt sind, wie $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$, im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden.

[0124] Geeignete Cobaltverbindungen sind beispielsweise Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)sulfat, Cobalt(II)carboxylat, Cobalt(II)nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Cobaltcarboxylate, wie Cobaltacetat, Cobaltethylhexanoat, Cobaltnaphthanoat, sowie der Cobalt-Caproat-Komplex. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Cobalts wie Dicobaltoctacarbonyl, Tetracobaltdodecacarbonyl und Hexacobalthexadecacarbonyl eingesetzt werden.

[0125] Die genannten und weitere geeignete Verbindungen des Cobalts, Rhodiums, Rutheniums und Iridiums sind im Prinzip bekannt und in der Literatur hinreichend beschrieben oder sie können vom Fachmann analog zu den bereits bekannten Verbindungen hergestellt werden.

[0126] Geeignete Aktivierungsmittel sind z. B. Brönsted-Säuren, Lewis-Säuren, wie z. B. BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , und Lewis-Basen.

[0127] Als Lösungsmittel werden vorzugsweise die Aldehyde eingesetzt, die bei der Hydroformylierung der jeweiligen Olefine entstehen, sowie deren höher siedende Folgereaktionsprodukte, z. B. die Produkte der Al-

dolkondensation. Ebenfalls geeignete Lösungsmittel sind Aromaten, wie Toluol und Xylole, Kohlenwasserstoffe oder Gemische von Kohlenwasserstoffen, auch zum Verdünnen der oben genannten Aldehyde und der Folgeprodukte der Aldehyde. Weitere Lösungsmittel sind Ester aliphatischer Carbonsäuren mit Alkanolen, beispielsweise Essigester oder Texanol™, Ether wie tert.-Butylmethylether und Tetrahydrofuran. Bei ausreichend hydrophilisierten Liganden können auch Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Ketone, wie Aceton und Methylethylketon etc., eingesetzt werden. Ferner können als Lösungsmittel auch sogenannten "Ionic Liquids" verwendet werden. Hierbei handelt es sich um flüssige Salze, beispielsweise um N,N'-Dialkylimidazoliumsalze wie die N-Butyl-N'-methylimidazoliumsalze, Tetraalkylammoniumsalze wie die Tetra-n-butylammoniumsalze, N-Alkylpyridiniumsalze wie die n-Butylpyridiniumsalze, Tetraalkylphosphoniumsalze wie die Trishexyl(tetradecyl)phosphoniumsalze, z. B. die Tetrafluoroborate, Acetate, Tetrachloroaluminate, Hexafluorophosphate, Chloride und Tosylate.

[0128] Weiterhin ist es möglich die Umsetzungen auch in Wasser oder wässrigen Lösungsmittelsystemen, die neben Wasser ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel, beispielsweise einen Alkohol wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, ein Keton wie Aceton und Methylethylketon oder ein anderes Lösungsmittel enthalten. Zu diesem Zweck setzt man Liganden der Formel I ein, die mit polaren Gruppen, beispielsweise ionischen Gruppen wie SO_3M , CO_2M mit $\text{M} = \text{Nua}$, K oder NH_4 oder wie $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ modifiziert sind. Die Umsetzungen erfolgen dann im Sinne einer Zweiphasenkatalyse, wobei der Katalysator sich in der wässrigen Phase befindet und Einsatzstoffe und Produkte die organische Phase bilden.

[0129] Auch die Umsetzung in den "Ionic Liquids" kann als Zweiphasenkatalyse ausgestaltet sein.

[0130] Das Molmengenverhältnis von phosphorhaltigem Ligand zu Metall der VIII. Nebengruppe liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 1:1 bis 1000:1.

[0131] Als Substrate für das erfindungsgemäße Hydroformylierungsverfahren kommen prinzipiell alle Verbindungen in Betracht, welche eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten. Dazu zählen z. B. Olefine, wie α -Olefine, interne geradkettige und interne verzweigte Olefine. Geeignete α -Olefine sind z. B. Ethylen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen etc.

[0132] Geeignete verzweigte, interne Olefine sind vorzugsweise C_4 - C_{20} -Olefine, wie 2-Methyl-2-buten, 2-Methyl-2-Penten, 3-Methyl-2-Penten, verzweigte, interne Hepten-Gemische, verzweigte, interne Octen-Gemische, verzweigte, interne Nonen-Gemische, verzweigte, interne Decen-Gemische, verzweigte, interne Undecen-Gemische, verzweigte, interne Dodecen-Gemische etc.

[0133] Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin C_5 - C_8 -Cycloalkene, wie Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten und deren Derivate, wie z. B. deren C_1 - C_{20} -Alkylderivate mit 1 bis 5 Alkylsubstituenten. Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin Vinylaromaten, wie Styrol, α -Methylstyrol, 4-Isobutylstyrol etc. Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin α,β -ethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren, deren Ester, Halbester und Amide, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, 3-Pentensäuremethylester, 4-Pentensäuremethylester, Ölsäuremethylester, Acrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester, ungesättigte Nitrile, wie 3-Pentennitril, 4-Pentennitril, Acrylnitril, Vinylether, wie Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinylpropylether etc., C_1 - C_{20} -Alkenole, -Alkendirole und -Alkadienole, wie 2,7-Octadienol-1. Geeignete Substrate sind weiterhin Di- oder Polyene mit isolierten oder konjugierten Doppelbindungen. Dazu zählen z. B. 1,3-Butadien, 1,4-Pentadien, 1,5-Hexadien, 1,6-Heptadien, 1,7-Octadien, 1,8-Nonadien, 1,9-Decadien, 1,10-Undecadien, 1,11-Dodecadien, 1,12-Tridecadien, 1,13-Tetradecadien, Vinylcyclohexen, Dicyclopentadien, 1,5,9-Cyclooctatrien sowie Butadien homo- und -copolymere.

[0134] Bevorzugt ist die zur Hydroformylierung eingesetzte ungesättigte Verbindung ausgewählt unter internen linearen Olefinen und Olefingemischen, die wenigstens ein internes lineares Olefin enthalten. Geeignete lineare (geradkettige) interne Olefine sind vorzugsweise C_4 - C_{20} -Olefine, wie 2-Buten, 2-Penten, 2-Hexen, 3-Hexen, 2-Hepten, 3-Hepten, 2-Octen, 3-Octen, 4-Octen etc. und Mischungen davon.

[0135] Vorzugsweise wird in dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren ein großtechnisch zugängliches Olefingemisch eingesetzt, das insbesondere wenigstens ein internes lineares Olefin enthält.

[0136] Dazu zählen z. B. die durch gezielte Ethen-Oligomerisierung in Gegenwart von Alkylaluminiumkatalysatoren erhaltenen Ziegler-Olefine. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um unverzweigte Olefine mit endständiger Doppelbindung und gerader Kohlenstoffatomanzahl. Dazu zählen weiterhin die durch Ethen-Oligomerisierung in Gegenwart verschiedener Katalysatorsysteme erhaltenen Olefine, z. B. die in Gegenwart von Alkylaluminiumchlorid/Titantetrachlorid-Katalysatoren erhaltenen, überwiegend linearen α -Olefine und die in Gegenwart von Nickel-Phosphinkomplex-Katalysatoren nach dem Shell Higher Olefin Process (SHOP) erhaltenen α -Olefine. Geeignete technisch zugängliche Olefingemische werden weiterhin bei der Paraffin-Dehydrierung entsprechender Erdölfraktionen, z. B. der sog. Petroleum- oder Dieselölfraktionen, erhalten. Zur Überführung von Paraffinen, vorwiegend von n-Paraffinen in Olefine, werden im Wesentlichen drei Verfahren eingesetzt:

– thermisches Cracken (Steamcracken),

– katalytisches Dehydrieren und

– chemisches Dehydrieren durch Chlorieren und Dehydrochlorieren.

[0137] Dabei führt das thermische Cracken überwiegend zu α -Olefinen, während die anderen Varianten Olefingemische ergeben, die im Allgemeinen auch größere Anteile an Olefinen mit innenständiger Doppelbindung aufweisen. Geeignete Olefingemische sind weiterhin die bei Metathese- bzw. Telomerisationsreaktionen erhaltenen Olefine. Dazu zählen z. B. die Olefine aus dem Phillips-Triolefin-Prozess, einem modifizierten SHOP-Prozess aus Ethylen-Oligomerisierung, Doppelbindungs-Isomerisierung und anschließender Metathese (Ethenolyse).

[0138] Geeignete in dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren einsetzbare technische Olefingemische sind weiterhin ausgewählt unter Dibutenen, Tribututenen, Tetrabutenen, Dipropenen, Tripropenen, Tetrapropenen, Mischungen von Butenisomeren, insbesondere Raffinat II, Dihexenen, Dimeren und Oligomeren aus dem Dimersol®-Prozess von IFP, Octolprozess® von Hüls, Polygasprozess etc.

[0139] Bevorzugt ist ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Hydroformylierungskatalysator in situ hergestellt wird, wobei man mindestens eine Verbindung der Formel I, eine Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter den Hydroformylierungsbedingungen zur Reaktion bringt.

[0140] Die Hydroformylierungsreaktion kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

[0141] Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., 1951, S. 743 ff. beschrieben.

[0142] Geeignete druckfeste Reaktoren sind dem Fachmann ebenfalls bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im Allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung versehen sein kann.

[0143] Die Zusammensetzung des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Synthesegases aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff kann in weiten Bereichen variieren. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 5:95 bis 70:30, bevorzugt etwa 40:60 bis 60:40. Insbesondere bevorzugt wird ein molares Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Bereich von etwa 1:1 eingesetzt.

[0144] Die Temperatur bei der Hydroformylierungsreaktion liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 20 bis 180°C, bevorzugt etwa 50 bis 150°C. Im Allgemeinen liegt der Druck in einem Bereich von etwa 1 bis 700 bar, bevorzugt 1 bis 600 bar, insbesondere 1 bis 300 bar. Der Reaktionsdruck kann in Abhängigkeit von der Aktivität des eingesetzten erfindungsgemäßen Hydroformylierungskatalysators variiert werden. Im Allgemeinen erlauben die erfindungsgemäßen Katalysatoren auf Basis von phosphorhaltigen Verbindungen eine Umsetzung in einem Bereich niedriger Drücke, wie etwa im Bereich von 1 bis 100 bar.

[0145] Die erfindungsgemäß eingesetzten und die erfindungsgemäßen Hydroformylierungskatalysatoren lassen sich nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren vom Austrag der Hydroformylierungsreaktion abtrennen und können im Allgemeinen erneut für die Hydroformylierung eingesetzt werden.

[0146] Die zuvor beschriebenen Katalysatoren können auch in geeigneter Weise, z. B. durch Anbindung über als Ankergruppen geeignete funktionelle Gruppen, Adsorption, Pfropfung, etc. an einen geeigneten Träger, z. B. aus Glas, Kieselgel, Kunstharzen, Polymeren etc., immobilisiert werden. Sie eignen sich dann auch für einen Einsatz als Festphasenkatalysatoren.

[0147] Die Hydroformylierungsaktivität von Katalysatoren auf Basis von Liganden der Formel I ist überraschenderweise in der Regel höher als die Isomerisierungsaktivität bezüglich der Bildung innenständiger Doppelbindungen. Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäßen und die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren bei der Hydroformylierung von α -Olefinen eine hohe Selektivität zugunsten der α -Aldehyde bzw. -Alkohole. Zudem werden im Allgemeinen auch bei der Hydroformylierung von internen linearen Olefinen (isomerisierende Hydroformylierung) gute Ausbeuten an α -Aldehyden bzw. -Alkoholen und insbesondere auch an n-Aldehyden bzw. -Alkoholen erhalten. Weiterhin weisen diese Katalysatoren im Allgemeinen eine hohe Stabilität unter den Hydroformylierungsbedingungen auf, so dass mit ihnen in der Regel längere Katalysatorstandzeiten erzielt werden, als mit aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren auf Basis herkömmlicher Chelatliganden. Dies gilt insbesondere für Liganden der Formel 2, worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder in ein anelliertes Ringsystem integrierte Pyrrolgruppen stehen, die über ihr pyrrolisches Stickstoffatom kovalent mit dem Pnictogenatom verbunden sind. Besonders vorteilhaft ist dabei die 3-Methylindolylgruppe (Skatolylgruppe). Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren weiterhin eine hohe Aktivität, so dass in der Regel die entsprechenden Aldehyde, bzw. Alkohole in guten Ausbeuten erhalten werden. Bei der Hydroformylierung von α -Olefinen sowie von innenständigen, linearen Olefinen zeigen Sie zudem eine sehr geringe Selektivität zum Hydrierprodukt des eingesetzten Olefins.

[0148] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol, bei dem man

a) Buten oder ein Buten enthaltendes C_4 -Kohlenwasserstoffgemisch in Gegenwart eines Katalysators, wie zuvor definiert, mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Erhalt eines n-Valeraldehyd enthaltenden Hydro-

formylierungsprodukts hydroformyliert,

b) gegebenenfalls das Hydroformylierungsprodukt einer Auftrennung unter Erhalt einer an n-Valeraldehyd angereicherten Fraktion unterzieht,

c) das in Schritt a) erhaltene Hydroformylierungsprodukt oder die in Schritt b) erhaltene an n-Valeraldehyd angereicherte Fraktion einer Aldolkondensation unterzieht,

d) die Produkte der Aldolkondensation mit Wasserstoff katalytisch zu Alkoholen hydriert, und

e) gegebenenfalls die Hydrierprodukte einer Auftrennung unter Erhalt einer an 2-Propylheptanol angereicherten Fraktion unterzieht.

a) Hydroformylierung

[0149] Als Einsatzmaterial für die Hydroformylierung eignet sich sowohl im Wesentlichen reines 1-Buten als auch Gemische von 1-Buten mit 2-Buten und technisch erhältliche C₄-Kohlenwasserstoffströme, die 1-Buten und/oder 2 Buten enthalten. Vorzugsweise eignen sich C₄-Schnitte, die in großen Mengen aus FCC-Anlagen und aus Steamcrackern zur Verfügung stehen. Diese bestehen im Wesentlichen aus einem Gemisch der isomeren Butene und Butan.

[0150] Als Einsatzmaterial geeignete C₄-Kohlenwasserstoffströme enthalten z. B. 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 90 Mol-% Butene und 1 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 Mol-% Butane. Vorzugsweise umfasst die Butenfraktion 40 bis 60 Mol-% 1-Buten, 20 bis 30 Mol-% 2-Buten und weniger als 5 Mol-%, insbesondere weniger als 3 Mol-% Isobuten (bezogen auf die Butenfraktion). Als besonders bevorzugter Einsatzstoff wird das so genannte Raffinat II verwendet, bei dem es sich um einen Isobuten-abgereicherten C₄-Schnitt aus einer FCC-Anlage oder einen Steamcracker handelt.

[0151] Hydroformylierungskatalysatoren auf Basis der erfindungsgemäß eingesetzten Phosphorchelatverbindungen als Liganden weisen vorteilhafterweise eine hohe n-Selektivität, auch beim Einsatz von 2-Buten und 2-butenhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen als Einsatzmaterial auf. Somit können in dem erfindungsgemäßen Verfahren auch solche Einsatzstoffe wirtschaftlich eingesetzt werden, da der angestrebte n-Valeraldehyd in guten Ausbeuten resultiert.

b) Auftrennung

[0152] Nach einer geeigneten Verfahrensvariante wird die in Schritt a) nach Abtrennung des Katalysatorsystems erhaltene produktangereicherte Fraktion einer weiteren Auftrennung zum Erhalt einer an n-Valeraldehyd angereicherten Fraktion unterzogen. Die Auftrennung des Hydroformylierungsprodukts in eine n-Valeraldehyd angereicherte Fraktion und eine n-Valeraldehyd abgereicherte Fraktion erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren. Bevorzugt ist die Destillation unter Einsatz bekannter Trennapparaturen, wie Destillationskolonnen, z. B. Bodenkolonnen, die gewünschtenfalls mit Glocken, Siebplatten, Siebböden, Ventilen etc. ausgerüstet sein können, Verdampfer, wie Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer, Wischblattverdampfer etc.

c) Aldolkondensation

[0153] sZwei Moleküle C₅-Aldehyd können zu α,β-ungesättigten C₁₀-Aldehyden kondensiert werden. Die Aldolkondensation erfolgt auf an sich bekannte Weise z. B. durch Einwirkung einer wässrigen Base, wie Natronlauge oder Kalilauge. Alternativ kann auch ein heterogener basischer Katalysator, wie Magnesium- und/oder Aluminiumoxid, verwendet werden (vgl. z. B. die EP-A 792 862). Dabei resultiert bei der Kondensation von zwei Molekülen n-Valeraldehyd 2-Propyl-2-heptenal. Sofern das in Schritt a) bzw. nach der Auftrennung in Schritt b) erhaltene Hydroformylierungsprodukt noch weitere C₅-Aldehyde, wie 2-Methylbutanal und gegebenenfalls 2,2-Dimethylpropanal aufweist, so untergehen diese ebenfalls eine Aldolkondensation, wobei dann die Kondensationsprodukte aller möglichen Aldehydkombinationen resultieren, beispielsweise 2-Propyl-4-methyl-2-hexenal. Ein Anteil dieser Kondensationsprodukte, z. B. von bis zu 30 Gew.-%, steht einer vorteilhaften Weiterverarbeitung zu als Weichmacheralkoholen geeigneten 2-Propylheptanol-haltigen C₁₀-Alkoholgemischen nicht entgegen.

d) Hydrierung

[0154] Die Produkte der Aldolkondensation können mit Wasserstoff katalytisch zu C₁₀-Alkoholen, wie insbesondere 2-Propylheptanol, hydriert werden.

[0155] Für die Hydrierung der C₁₀-Aldehyde zu den C₁₀-Alkoholen sind prinzipiell auch die Katalysatoren der Hydroformylierung zumeist bei höherer Temperatur geeignet; im Allgemeinen werden jedoch selektivere Hydrierkatalysatoren vorgezogen, die in einer separaten Hydrierstufe eingesetzt werden. Geeignete Hydrierkata-

lysatoren sind im Allgemeinen Übergangsmetalle, wie z. B. Cr, Mo, W, Fe, Rh, Co, Ni, Pd, Pt, Ru usw. oder deren Mischungen, die zur Erhöhung der Aktivität und Stabilität auf Trägern, wie z. B. Aktivkohle, Aluminiumoxid, Kieselgur usw. aufgebracht werden können. Zur Erhöhung der katalytischen Aktivität können Fe, Co und bevorzugt Ni, auch in Form der Raney-Katalysatoren, als Metallschwamm mit einer sehr großen Oberfläche verwendet werden. Die Hydrierung der C₁₀-Aldehyde erfolgt in Abhängigkeit von der Aktivität des Katalysators, vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen und erhöhtem Druck. Vorzugsweise liegt die Hydriertemperatur bei etwa 80 bis 250 °C, bevorzugt liegt der Druck bei etwa 50 bis 350 bar.

[0156] Das rohe Hydrierungsprodukt kann nach üblichen Verfahren, z. B. durch Destillation, zu den C₁₀-Alkoholen aufgearbeitet werden.

e) Auftrennung

[0157] Gewünschtenfalls können die Hydrierprodukte einer weiteren Auftrennung unter Erhalt einer an 2-Propylheptanol angereicherten Fraktion und einer an 2-Propylheptanol abgereicherten Fraktion unterzogen werden. Diese Auftrennung kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, wie z. B. durch Destillation, erfolgen.

[0158] Hydroformylierungskatalysatoren, die einen Komplex wenigstens eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems aufweisen, der als Liganden mindestens eine Chelatphosphorverbindung der allgemeinen Formel I aufweist, eignen sich in vorteilhafter Weise für den Einsatz in einem Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol. Dabei weisen die Katalysatoren eine hohe n-Selektivität auf, so dass sowohl beim Einsatz von im Wesentlichen reinem 1-Buten als auch beim Einsatz von 1-Buten/2-Buten-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen, wie beispielsweise C₄-Schnitten eine gute Ausbeute an n-Valeraldehyd erhalten wird. Des Weiteren eignen sich die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren auch zur Doppelbindungsisomerisierung von einer innenständigen auf eine endständige Position, so dass auch beim Einsatz von 2-Buten und höhere Konzentrationen an 2-Buten-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen n-Valeraldehyd in guten Ausbeuten erhalten wird. Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren auf Basis von Heteroaromaten im Wesentlichen keine Zersetzung unter den Hydroformylierungsbedingungen, d. h. in Anwesenheit von Aldehyden. Vorteilhafterweise werden auch in Gegenwart von Luftsauerstoff und/oder Licht und/oder Säuren und/oder bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen, wie bis zu etwa 150°C, im Wesentlichen keine Zersetzungsprodukte gebildet, so dass auf den Einsatz aufwendiger Maßnahmen zur Stabilisierung des eingesetzten Hydroformylierungskatalysators, insbesondere bei der Aufarbeitung, verzichtet werden kann.

[0159] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Katalysatoren, umfassend wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel I, wie zuvor beschrieben, zur Hydroformylierung, Hydrocyanierung, Carbonylierung und zur Hydrierung.

[0160] Die Hydrocyanierung von Olefinen ist ein weiteres Einsatzgebiet für die erfindungsgemäßen Katalysatoren. Auch die erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysatoren umfassen Komplexe eines Metalls der VI-II. Nebengruppe, insbesondere Cobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Platin, bevorzugt Nickel, Palladium und Platin und ganz besonders bevorzugt Nickel. In der Regel liegt das Metall im erfindungsgemäßen Metallkomplex nullwertig vor. Die Herstellung der Metallkomplexe kann, wie bereits für den Einsatz als Hydroformylierungskatalysatoren zuvor beschrieben, erfolgen. Gleiches gilt für die in situ-Herstellung der erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysatoren.

[0161] Ein zur Herstellung eines Hydrocyanierungskatalysators geeigneter Nickelkomplex ist z. B. Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0).

[0162] Gegebenenfalls können die Hydrocyanierungskatalysatoren, analog zu dem bei den Hydroformylierungskatalysatoren beschriebenen Verfahren, in situ hergestellt werden.

[0163] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Nitrilen durch katalytische Hydrocyanierung, in dem die Hydrocyanierung in Gegenwart mindestens eines der zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Katalysatoren erfolgt. Geeignete Olefine für die Hydrocyanierung sind allgemein die zuvor als Einsatzstoffe für die Hydroformylierung genannten Olefine. Eine spezielle Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft die Herstellung von Gemischen monoolefinischer C₅-Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C≡N-Bindung durch katalytische Hydrocyanierung von 1,3-Butadien oder 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen und die Isomerisierung/Weiterreaktion zu gesättigten C₆-Dinitrilen, vorzugsweise Adipodinitril in Gegenwart mindestens eines erfindungsgemäßen Katalysators. Bei der Verwendung von Kohlenwasserstoffgemischen zur Herstellung von monoolefinischer C₅-Mononitrilen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise ein Kohlenwasserstoffgemisch eingesetzt, das einen 1,3-Butadiengehalt von mindestens 10 Vol.-%, bevorzugt mindestens 25 Vol.-%, insbesondere mindestens 40 Vol.-%, aufweist.

[0164] 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische sind in großtechnischem Maßstab erhältlich. So fällt z. B. bei der Aufarbeitung von Erdöl durch Steamcracken von Naphtha ein als C₄-Schnitt bezeichnetes Kohlenwasserstoffgemisch mit einem hohen Gesamtolefinanteil an, wobei etwa 40% auf 1,3-Butadien und der

Rest auf Monoolefine und mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie Alkane entfällt. Diese Ströme enthalten immer auch geringe Anteile von im Allgemeinen bis zu 5% an Alkinen, 1,2-Dienen und Vinylacetylen.

[0165] Reines 1,3-Butadien kann z. B. durch extraktive Destillation aus technisch erhältlichen Kohlenwasserstoffgemischen isoliert werden.

[0166] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren lassen sich vorteilhaft zur Hydrocyanierung solcher olefinhaltiger, insbesondere 1,3-Butadien-haltiger Kohlenwasserstoffgemische einsetzen, in der Regel auch ohne vorherige destillative Aufreinigung des Kohlenwasserstoffgemischs. Möglicherweise enthaltene, die Effektivität der Katalysatoren beeinträchtigende Olefine, wie z. B. Alkine oder Cumulene, können gegebenenfalls vor der Hydrocyanierung durch selektive Hydrierung aus dem Kohlenwasserstoffgemisch entfernt werden. Geeignete Verfahren zur selektiven Hydrierung sind dem Fachmann bekannt.

[0167] Die erfindungsgemäße Hydrocyanierung kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 1, 3. Auflage, 1951, S. 743 ff. beschrieben. Vorzugsweise wird für die kontinuierliche Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Rührkesselskaskade oder ein Rohrreaktor verwendet. Geeignete, gegebenenfalls druckfeste Reaktoren für die semikontinuierliche oder kontinuierliche Ausführung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im Allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung versehen sein kann.

[0168] Die erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysatoren lassen sich nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren vom Austrag der Hydrocyanierungsreaktion abtrennen und können im Allgemeinen erneut für die Hydrocyanierung eingesetzt werden.

[0169] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Carbonylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und wenigstens einer Verbindung mit einer nucleophilen Gruppe in Gegenwart eines Carbonylierungskatalysators, in dem man als Carbonylierungskatalysator einen Katalysator auf Basis eines Liganden der allgemeinen Formel I einsetzt.

[0170] Auch die erfindungsgemäßen Carbonylierungskatalysatoren umfassen Komplexe eines Metalls der VIII. Nebengruppe, bevorzugt Nickel, Cobalt, Eisen, Ruthenium, Rhodium und Palladium, insbesondere Palladium. Die Herstellung der Metallkomplexe kann wie bereits zuvor bei den Hydroformylierungskatalysatoren und Hydrocyanierungskatalysatoren beschrieben erfolgen. Gleiches gilt für die in situ-Herstellung der erfindungsgemäßen Carbonylierungskatalysatoren.

[0171] Geeignete Olefine für die Carbonylierung sind die allgemein zuvor als Einsatzstoffe für die Hydroformylierung und Hydrocyanierung genannten Olefine.

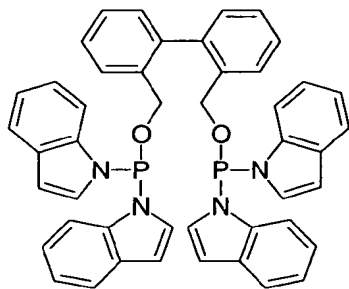
[0172] Vorzugsweise sind die Verbindungen mit einer nucleophilen Gruppe, ausgewählt unter Wasser, Alkoholen, Thiolen, Carbonsäureestern, primären und sekundären Aminen.

[0173] Eine bevorzugte Carbonylierungsreaktion ist die Überführung von Olefinen mit Kohlenmonoxid und Wasser zu Carbonsäuren (Hydrocarboxylierung). Dazu zählt insbesondere die Umsetzung von Ethylen mit Kohlenmonoxid und Wasser zu Propionsäure.

[0174] Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiel

Synthese von Ligand 2



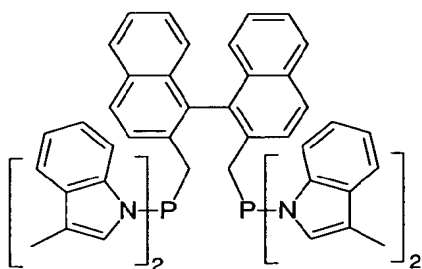
Ligand I

[0175] Indol und Diol werden vor Einsatz in der Reaktion in Toluol gelöst und eingeeengt, um Wasserspuren azeotrop zu entfernen.

[0176] 10,9 g (93,2 mmol) Indol werden bei -70°C unter Argon in 120 ml THF vorgelegt. Anschließend werden

6,4 g (46,6 mmol) PCl_3 und 15,2 g (150 mmol) Et_3N so zugegeben, dass die Temperatur -70°C nicht überschreitet. Die Mischung lässt man über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen und gibt dann 5 g (23,3 mmol) 2,2'-Biphenyldimethanol in THF zu, rührt erneut über Nacht, saugt den gebildeten Niederschlag ab und engt die Lösung ein. Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen, filtriert, eingengt, wobei ein hochviskoses Öl zurückbleibt. Das Öl wird in Toluol aufgenommen und mit warmem Wasser gewaschen, dann über Kieselgel filtriert und getrocknet. Anschließend wird das Rohprodukt in Ethylacetat gelöst und erneut über Kieselgel filtriert. Man erhält das Produkt als farblosen Feststoff in 40% Ausbeute. (^{31}P -NMR: 109 ppm) Hydroformylierung von Buten-/Butangemisch mit Ligand I 5,6 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ und 150 mg Ligand I (109 ppm Rh, L:M = 9:1) wurden separat eingewogen, in je 7,5 g Toluol gelöst, vermischt und bei 100°C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$) begast. Nach 60 min. wurde entspannt, dann wurden 5,4 g Buten-/Butangemisch (45 1-Buten, 40 2-Buten, 15% Butane) zugepresst und 4 h bei 120°C und 17 bar hydroformyliert ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$). Der Umsatz an Butenen betrug 96%, die Aldehydselektivität 97% und die Linearität 76%.

Synthese von Ligand II



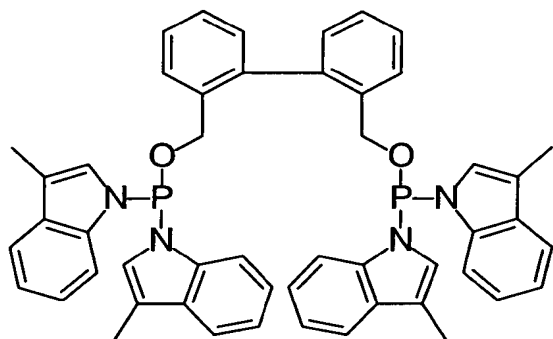
Ligand II

[0177] 21 ml Butyllithium/Hexanlösung (2,5 M, 52,5 mmol) wurden im Vakuum bis zur Hälfte eingengt und bei 0°C mit 25 ml Diethylether versetzt. Anschließend wurden 8 ml TMEDA (53 mmol) zugegeben, wobei die Temperatur auf 10°C anstieg. Nach erneutem Abkühlen auf 0°C wurden 5 g (17,7 mmol) 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl in 30 ml Diethylether zugefügt, wobei die Temperatur 3°C nicht überschritt. Nach 2 h wurde die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Bei erneuter Abkühlung auf 0°C fiel ein dunkler Feststoff aus, der abfiltriert und mit Diethylether und Hexan gewaschen wurde.

[0178] 9 g (69 mmol) Skatol wurden in 250 ml Xylol gelöst und auf -30°C gekühlt. Anschließend wurden 5,2 g (38 mmol) PCl_3 und danach langsam 8,8 g (87 mmol) Triethylamin zugegeben. Das Gemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und dann über Nacht bei 130°C gekocht. Nach Abkühlung wurde das entstandene Triethylaminhydrochlorid abfiltriert und mit Xylol nachgewaschen.

[0179] Die Lithium-Verbindung aus der ersten Stufe wurde in 250 ml Xylol suspendiert und auf -70°C abgekühlt. Zu dieser Suspension wurde langsam die Phosphorstufe hinzugegeben. Anschließend wurde das Gemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde mit Hexan gerührt und der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit 50 ml Toluol nachgewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieb ein brauner Feststoff zurück, der nach Reinigung mit Hexan ein gelbes, zähflüssiges Öl ergab. Ausbeute: 38%. (^{31}P -NMR: 100 ppm)

Synthese von Ligand III



Ligand III

[0180] In einem 1 l Dreihalskolben mit Innenthermometer, Rückflusskühler und Magnetrührer wurden 12,2 g (93 mmol) 3-Methylindol (Skatol) in 300 ml absolutem Tetrahydrofuran (THF) unter Argon gelöst und anschließend auf -75°C abgekühlt. Dann wurden 6,4 g (47 mmol) Phosphortrichlorid langsam zugegeben und danach 16 g (158 mmol) Triethylamin zugefügt, wobei die Temperatur -60°C nicht überstieg. Nach 1 h Rühren bei -75°C wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Zum Reaktionsgemisch wurden 5 g (23 mmol) 2,2'-Biphenyldimethanol gelöst in 200 ml absolutem THF zugegeben und einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt, nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der farblose Feststoff mittels Schutzgasfritte abgetrennt und die Mutterlage bis zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wurde chromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan als Fließmittel gereinigt. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Trocknung im Vakuum wurden 9,3 g eines farblosen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360,1 MHz, 298K)

δ = 2,21 (s, CH_3 , 6H), 2,24 (s, CH_3 , 6H), 4,52–4,64 (m, CH_2 , 4H), 6,96 ("d", J = 7,6 Hz, Ar-H, 4H), 7,09 ("d", J = 7,3 Hz, Ar-H, 2H), 7,15–7,25 (m, Ar-H überlagert CHCl_3 -Signal), 7,30–7,36 (m, Ar-H, 4H), 7,48–7,52 (m, Ar-H, 4H), 7,54–7,59 (m, Ar-H, 4H).

^{31}P (CDCl_3 , 145,8 MHz, 298K)

[0181] δ = 107 (s).

[0182] ESI-MS (nach Oxidation): m/z ($M + H$) $^+$ = 827 ($=\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_2 + H$)

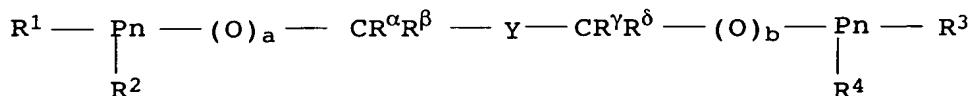
Hydroformylierung von 1-Buten mit Ligand III

[0183] 5,0 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ (acac = Acetylacetonat) und 154 mg Ligand III wurden separat eingewogen, in je 5 g absolutem Toluol gelöst, vermischt und bei 100°C mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) begast. Nach 1 h wurden 11,6 g 1-Buten mittels Druckschleuse zugegeben und mit Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) ein Gesamtdruck von 17 bar eingestellt und 4 h bei 100°C hydroformyliert (92 ppm Rh, Ligand:Rh = 10:1). Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Reaktor über eine Kühlfalle entspannt und der Reaktorausstrag sowie der Inhalt der Kühlfalle mittels Gaschromatographie analysiert. Der Umsatz betrug 99%, die Aldehydausbeute 97% und der n-Anteil 85% (n-Anteil = Quotient aus n-Aldehyd zu allen gebildeten Aldehyden $\times 100$).

[0184] Vergleichsbeispiel: Hydroformylierung von 2-Buten mit Rh/Triphenylphosphin 4,9 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ (acac = Acetylacetonat) und 113 mg Triphenylphosphin wurden in 15,3 g Texanol® (2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiolmonobutyrat der Fa. Eastman) vermischt und bei 100°C mit 5 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) begast. Nach 0,5 h wurden 12,9 g trans-2-Buten mittels Druckschleuse zugegeben, und mit Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) ein Gesamtdruck von 40 bar eingestellt. Anschließend wurde 4 h bei 100°C hydroformyliert (69 ppm Rh, Triphenylphosphin:Rh = 23:1). Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Reaktor über eine Kühlfalle entspannt und der Reaktorausstrag sowie der Inhalt der Kühlfalle mittels Gaschromatographie analysiert. Der Umsatz betrug 56%, die Aldehydausbeute 47% und der n-Anteil 3%.

Patentansprüche

1. Pnicogenverbindungen der allgemeinen Formel I



(I)

worin

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für heteroatomhaltige Gruppen stehen, die über ein Sauerstoffatom oder ein gegebenenfalls substituiertes Stickstoffatom an das Pnicogenatom gebunden sind oder R^1 gemeinsam mit R^2 und/oder R^3 gemeinsam mit R^4 eine zweibindige heteroatomhaltige Gruppe bilden, die über zwei Heteroatome, ausgewählt unter Sauerstoff und/oder gegebenenfalls substituiertem Stickstoff, an das Pnicogenatom gebunden sind,

a und b unabhängig voneinander die Zahl 0 oder 1 bedeuten,

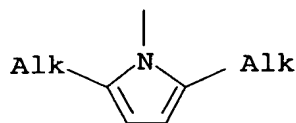
Pn für ein Pnicogenatom, ausgewählt aus den Elementen Phosphor, Arsen oder Antimon steht,

R^α , R^β , R^γ und R^δ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, und

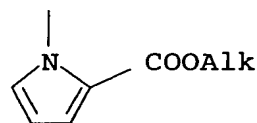
Y für eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 2 bis 10 Brückenatomen zwischen den flankierenden Bindungen steht, wobei mindestens zwei der Brückenatome Teil einer alicyclischen oder aromatischen Gruppe sind.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander ausgewählt sind unter

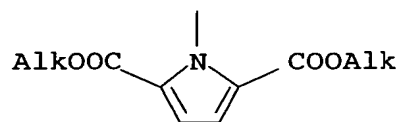
Gruppen der Formeln I.a bis I.k



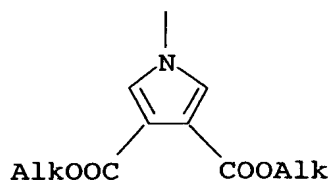
(I.a)



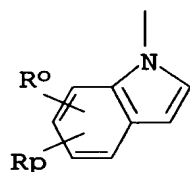
(I.b)



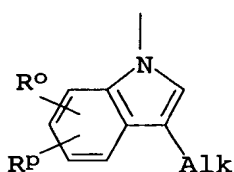
(I.c)



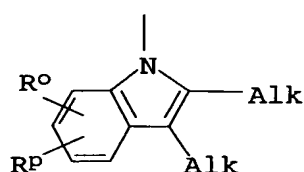
(I.d)



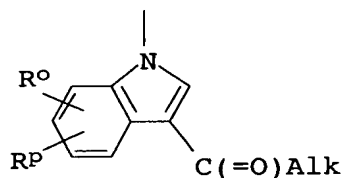
(I.e)



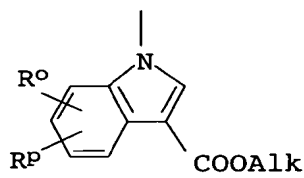
(I.f)



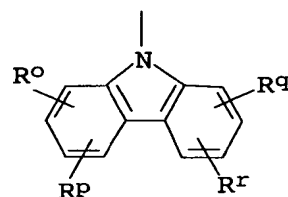
(I.g)



(I.h)



(I.i)



(I.k)

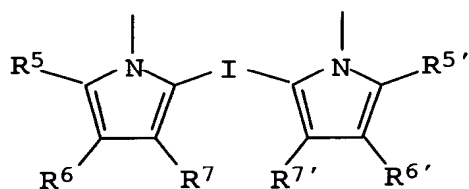
worin

Alk eine C₁-C₄-Alkylgruppe ist und

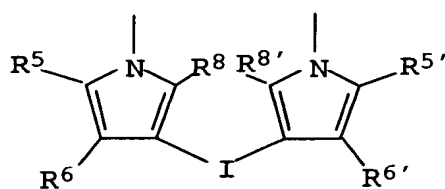
R°, R^p, R^q und R^r unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Carboxyl stehen.

3. Verbindungen nach Anspruch 2, worin R¹, R², R³ und R⁴ für eine 3-Alkylindolylgruppe, bevorzugt eine 3-Methylindolylgruppe, stehen.

4. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R¹ gemeinsam mit R² und/oder R³ gemeinsam mit R⁴ eine Gruppe der Formel



oder



bildet, worin

I für eine chemische Bindung oder für O, S, SiR^eR^c, NRⁿ oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₀-Alkylen, be-

vorzugt $CR\lambda R\mu$, steht, worin R^{ϵ} , R^{ζ} , R^{η} , R^{λ} und R^{μ} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,
 R^5 , R^5 , R^6 , R^6 , R^7 , R^7 , R^8 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $WCOOR^f$, $WCOO-M^+$, $W(SO_3)R^f$, $W(SO_3)^-M^+$, $WPO_3(R^f)(R_g)$, $W(PO_3)^{2-}(M^+)_2$, $WNNE^1E^2$, $W(NE^1E^1E^3)^+X^-$, WOR^f , WSR^f , $(CHCH_2O)_xR^f$, $(CH_2NE^1)_xR^f$, $(CH_2CH_2NE^1)_xR^f$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

worin

W für eine Einfachbindung, ein Heteroatom, eine Heteroatom-haltige Gruppe oder eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 20 Brückenatomen steht,

R^f , E^1 , E^2 , E^3 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^g für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

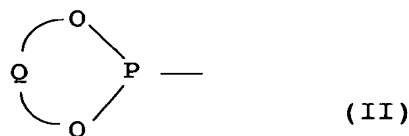
M^+ für ein Kationäquivalent steht,

X^- für ein Anionäquivalent steht und

x für eine ganze Zahl von 1 bis 240 steht,

wobei jeweils zwei benachbarte Reste R^5 und R^6 und/oder R^5 und R^6 zusammen mit den Kohlenstoffatomen des Pyrrolrings, an die sie gebunden sind, auch für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen können.

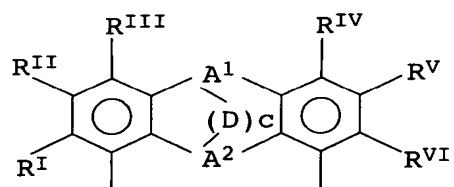
5. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R^1 und R^2 und/oder R^3 und R^4 jeweils gemeinsam mit dem Pni-cogenatom, an das sie gebunden sind, für eine Gruppe der allgemeinen Formel II



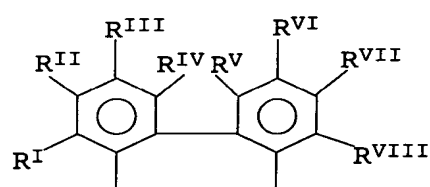
stehen, worin

Q zusammen mit dem Phosphoratom und den Sauerstoffatomen, an die es gebunden ist, für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus steht, der gegebenenfalls ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und/oder Hetaryl anelliert ist, wobei die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^4E^5 , Alkyl- NE^4E^5 , Nitro, Cyano, Carboxyl und Carboxylat, tragen können und/ oder Q einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, gegebenenfalls substituiertem Cycloalkyl und gegebenenfalls substituiertem Aryl, aufweisen kann und/oder Q durch 1, 2 oder 3 gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen sein kann.

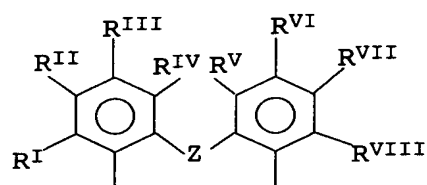
6. Verbindung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in der Formel 2 die verbrückende Gruppe Y ausgewählt ist unter Gruppen der Formeln III.a bis III.t



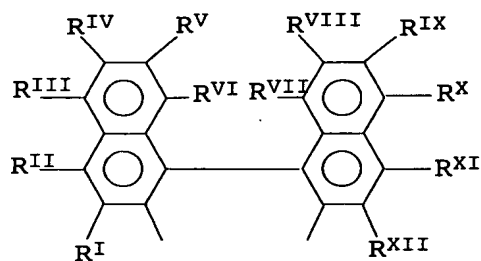
(III.a)



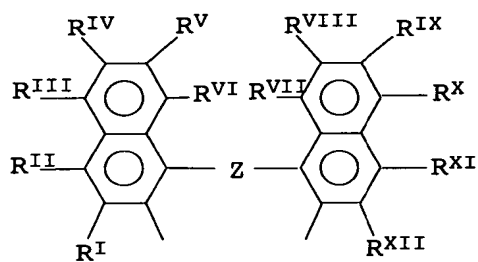
(III.b)



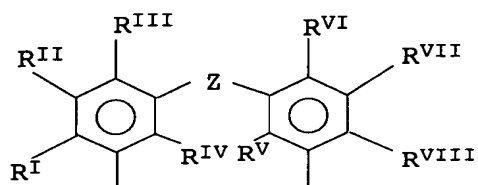
(III.c)



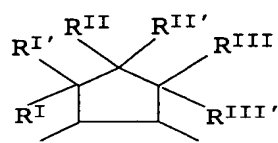
(III.d)



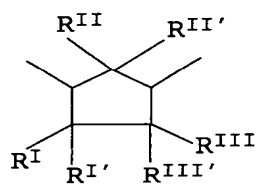
(III.e)



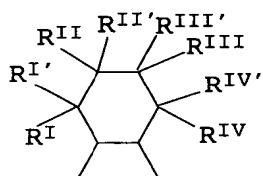
(III.f)



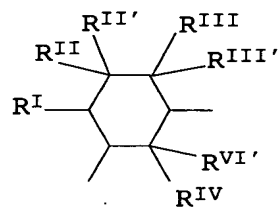
(III.g)



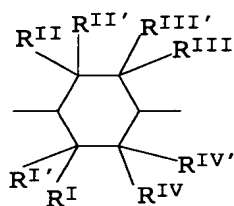
(III.h)



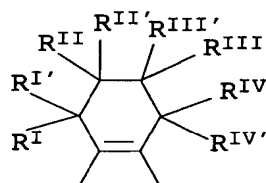
(III.i)



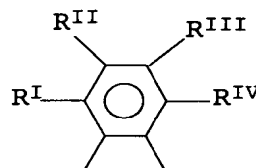
(III.k)



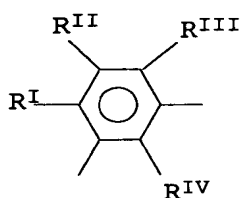
(III.l)



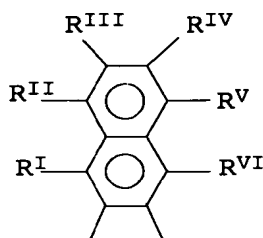
(III.m)



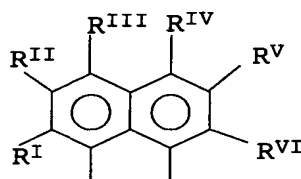
(III.n)



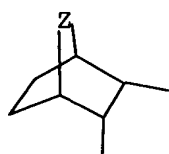
(III.o)



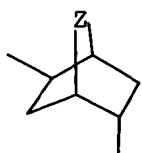
(III.p)



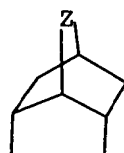
(III.q)



(III.r)



(III.s)



(III.t)

worin R^I , R^{II} , $R^{II'}$, R^{III} , $R^{III'}$, R^{IV} , $R^{IV'}$, R^V , R^{VI} , R^{VII} , R^{VIII} , R^X , R^{XI} und R^{XII} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Hydroxy, Thiol, Polyalkylenoxid, Polyalkylenimin, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^6E^7 , Alkyl- NE^6E^7 , Trifluormethyl, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Carboxyl, Acyl oder Cyano stehen, worin E^6 und E^7 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl bedeuten,

Z für O, S, NR^{15} oder $SiR^{15}R^{16}$ steht, wobei R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, oder Z für eine C_1 - C_4 -Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl- oder Hetaryl-Substituenten aufweisen kann,

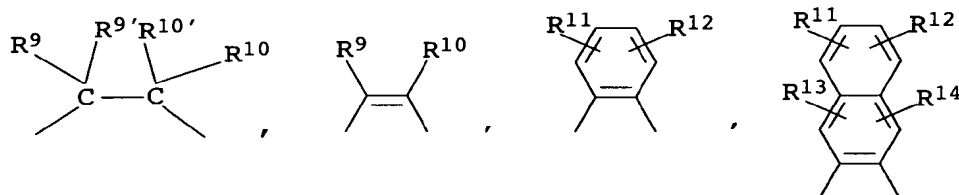
oder Z für eine C_2 - C_4 -Alkylenbrücke steht, die durch O, S oder NR^{15} oder $SiR^{15}R^{16}$ unterbrochen ist, wobei in den Gruppen der Formel III.a zwei benachbarte Reste R^I bis R^{VI} gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen des Benzolkerns, an die sie gebunden sind, auch für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen können, wobei in den Gruppen der Formeln III.g bis III.m zwei geminale Reste R^I , R^{II} , $R^{II'}$, R^{III} , $R^{III'}$ und/oder R^{IV} , $R^{IV'}$ auch für Oxo oder ein Ketal davon stehen kann,

A^1 und A^2 unabhängig voneinander für O, S, SiR^aR^b , NR^c oder CR^dR^e stehen, wobei

R^a , R^b und R^c unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

R^d und R^e unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen oder die Gruppe R^d gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^d oder die Gruppe R^e gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^e eine intramolekulare Brückengruppe D bilden,

D eine zweibindige Brückengruppe, vorzugsweise ausgewählt aus den Gruppen



ist, in denen

R^9 , $R^{9'}$, R^{10} und $R^{10'}$ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, Carboxyl, Carboxylat oder Cyano stehen oder miteinander zu einer C_3 - C_4 -Alkylenbrücke verbunden sind, R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, COOH, Carboxylat, Cyano, Alkoxy, SO_3H , Sulfonat, NE^6E^7 , Alkylen- $NE^6E^7E^{8+}X^-$, Acyl oder Nitro stehen, c 0 oder 1 ist.

7. Katalysator, umfassend wenigstens einen Komplex mit einem Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems, der als Liganden mindestens eine Verbindung der Formel I, wie in einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert, enthält.

8. Katalysator nach Anspruch 7, wobei das Metall ausgewählt ist aus Kobalt, Rhodium, Ruthenium oder Iridium.

9. Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators wie in einem der Ansprüche 7 oder 8 definiert.

10. Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol, bei dem man

- a) Buten oder ein Buten enthaltendes C_4 -Kohlenwasserstoffgemisch in Gegenwart eines Katalysators, wie in einem der Ansprüche 7 oder 8 definiert, mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Erhalt eines n-Valeraldehyd enthaltenden Hydroformylierungsprodukts hydroformyliert,
- b) gegebenenfalls das Hydroformylierungsprodukt einer Auftrennung unter Erhalt einer an n-Valeraldehyd angereicherten Fraktion unterzieht,
- c) das in Schritt a) erhaltene Hydroformylierungsprodukt oder die in Schritt b) erhaltene an n-Valeraldehyd angereicherte Fraktion einer Aldolkondensation unterzieht,
- d) die Produkte der Aldolkondensation mit Wasserstoff katalytisch zu Alkoholen hydriert, und
- e) gegebenenfalls die Hydrierprodukte einer Auftrennung unter Erhalt einer an 2-Propylheptanol angereicherten Fraktion unterzieht.

11. Verwendung eines Katalysators, wie in einem der Ansprüche 7 oder 8 definiert, zur Hydroformylierung, Carbonylierung, Hydrocyanierung oder Hydrierung.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen